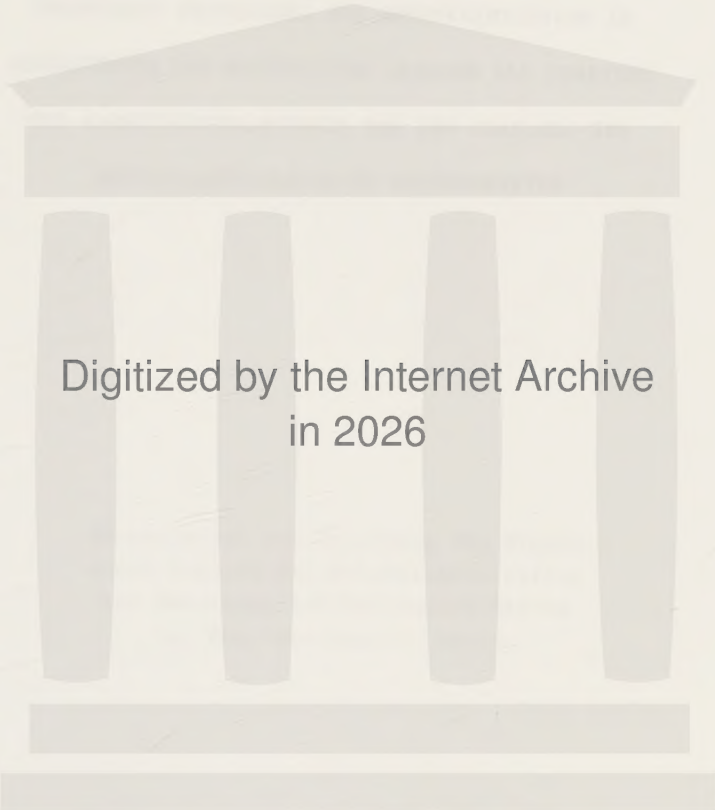


**Inhomogene Verteilung von Verunreinigungen
in gezüchteten und natürlichen Quarzen
als Funktion der Wachstumsbedingungen
und ihr Einfluß auf
kristallphysikalische Eigenschaften**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Geowissenschaften
der Ruhr-Universität Bochum

von
Friedrich B. Siebers

Bochum 1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHOMOGENE VERTEILUNG VON VERUNREINIGUNGEN IN
GEZÜCHTETEN UND NATÜRLICHEN QUARZEN ALS FUNKTION
DER WACHSTUMSBEDINGUNGEN UND IHR EINFLUSS AUF
KRISTALLPHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Geowissenschaften
der Ruhr-Universität Bochum

von

Friedrich B. Siebers

Bochum 1986

Erster Gutachter: Prof. Dr. O.W. Flörke

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. K. Sahl

Fachfremder Gutachter: Prof. Dr. B. Stöckhert

Tag der mündlichen Prüfung: 19.1.1987

Für Gertrud und Annette

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. ORIENTIERTE PRÄPARATION UND VORBEREITUNG DER PROBEN	5
3. KRISTALLISATION VON QUARZ	10
3.1. Genese und Charakterisierung von natürlichem Quarz	10
3.2. Hydrothermalzucht von Quarz	20
3.3. Kinetische Prozesse bei der Kristallisation	29
4. AUFSTELLUNG UND MORPHOLOGIE VON QUARZ, WACHSTUMS- SEKTOREN	43
5. STRUKTUR VON TIEFQUARZ UND VERUNREINIGUNGEN	54
5.1. Einbau und Einschluß von Verunreinigungen	55
5.2. Chemische Analyse der strukturellen Verunreinigungen	62
5.3. Infrarot-Spektroskopie zur Untersuchung der Wasseraufnahme	67
6. AMETHYST- UND RAUCHQUARZ-FARBZENTREN	80
7. INHOMOGENE VERTEILUNG VON FREMDIONEN IN DEN WACHSTUMSSEKTOREN	85
7.1. Fehlerspezifität des Verunreinigungs-Einbaus	86
7.2. Bestimmung der Ungleichverteilung von Fe und Al auf den drei kristallographisch äquivalenten Plätzen mit der ESR	89
8. SYMMETRIEBRECHUNG DURCH VERUNREINIGUNGSABHÄNGIGE KRISTALLPHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN	110
9. WACHSTUMSKINETISCH BEDINGTE UNGLEICHVERTEILUNG VON VERUNREINIGUNGEN IN ANDEREN KRISTALLARTEN	119
10. ZUSAMMENFASSUNG	124
LITERATURVERZEICHNIS	127

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Vorstellung des Idealkristalls mit seiner strengen dreidimensionalen Gitterperiodizität ist eine Idealisierung. Die unvermeidlichen Störungen in der Gitterperiodizität führen zum Realkristall mit seinen Kristallbaufehlern. Bereits der Abbruch der Kristallstruktur an den Kristalloberflächen und die thermischen Schwingungen der Gitter-Bausteine sind Abweichungen von der periodischen Ordnung des Idealkristalls (Kleber /1/).

Die Kristallbaufehler werden sinnvollerweise nach der Dimension ihrer räumlichen Ausdehnung klassifiziert. Der nächste Schritt ist die Untersuchung der Entstehungsursachen für die Kristallbaufehler und der dabei ablaufenden Prozesse.

Die Kristallbaufehler sind hinsichtlich ihrer Art, Menge und Verteilung abhängig von der Kristallstruktur und von den Wachstumsbedingungen (z.B.: Druck, Temperatur, Übersättigung und chemisches Milieu). Dabei sind die Kristallbaufehler nicht isoliert zu betrachten, sondern treten miteinander in Wechselwirkung. Die Kristallbaufehler resultieren aus kinetischen Prozessen, die von den genannten Parametern gesteuert werden. Für das Wachstum sind die kinetischen Prozesse in der Grenzschicht Kristall zu Mutterphase maßgebend, für nachfolgende Umprägungen und den Weg zum thermodynamischen Gleichgewicht ist es das Geschehen im Festkörper selbst.

Da sich die Wachstumsbedingungen auf dem Weg über die kinetischen Prozesse bei der Anlagerung im Fehlergefüge niederschlagen, sind Modelle für die ablaufenden Prozesse bis hinunter zum atomaren Geschehen erforderlich. Damit sollen Grundlagen für übergeordnete Prinzipien erarbeitet werden, die auch auf andere Kristallarten übertragbar sind.

Als Untersuchungsobjekte zur Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Wachstumsbedingungen und resultierendem Fehlergefüge werden Quarzkristalle unter definierten Laborbedingungen gezüchtet oder nachbehandelt. Gut charakterisierte natürliche Kristalle werden in die Untersuchungen einbezogen.

Die meisten kristallphysikalischen Eigenschaften werden von der Realstruktur wesentlich mitbestimmt und dann als störungsempfindlich bezeichnet. Art, Menge und Verteilung der Kristallbaufehler beeinflussen diese physikalischen Eigenschaften hinsichtlich Betrag und Anisotropie.

Störungsempfindliche kristallphysikalische Eigenschaften des Quarzes (optische Absorption, optische Zweiachsigkeit 2V) werden gemessen. Wegen der Richtungsabhängigkeit der Kristalleigenschaften wurde eine kombinierte Apparatur für Laue-Orientierung und Planschleifen entwickelt, die die Präparation orientierter Proben ermöglicht.

Zur Analyse des Strukturfehler-Gefüges kommt eine Reihe von Meßmethoden zum Einsatz. Nach der kristallographischen Grundcharakterisierung und Dokumentation werden die Messungen an orientierten Proben aus eindeutig definierten Kristallbereichen vorgenommen.

Chemische Analysen auf der Basis der AAS (Atom-Absorptions-Spektroskopie) und naßchemische Verfahren an möglichst kleinen Probenvolumina liefern die Konzentration der Verunreinigungen im Wirtsgitter.

Zur Untersuchung über die Art, Menge und Verteilung der Wasseraufnahme wird die Infrarot-Spektroskopie herangezogen. Für IR-Messungen bei tiefen Temperaturen wurde eine optische Tieftemperatur-Meßzelle gebaut.

Eine Reihe aussagekräftiger Meßmethoden wird durch die Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern an anderen Instituten zugänglich.

Die Röntgentopographie wird als vielseitige Methode zur Analyse von Baufehlern im Einkristall eingesetzt.

Die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) gestattet es, über pauschalere chemische Analysen hinausgehend die eingebauten paramagnetischen Defekte zu identifizieren und ihre Verteilung im Detail zu studieren.

Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit ist die Auswahl geeigneter Meßverfahren und deren Optimierung sowie apparative Entwicklungen und der Bau in der Institutswerkstatt.

Bei der Auswahl geeigneter Meßverfahren ergeben sich Einschränkungen aus den Eigenschaften des Quarzes. Mit Verunreinigungskonzentrationen unter 0.1Gew% für klare Kristallvarietäten gehört Quarz zu den reinsten Mineralen überhaupt. An diesen geringen Konzentrationen scheitern eine Reihe von Meßverfahren wie Mößbauer-Effekt und die lokale Messung der Verunreinigungskonzentrationen mit der Elektronen-Mikrosonde. Andererseits ermöglichen es die niedrigen Konzentrationen erst, die strukturellen Defekte individuell aufgelöst mit der ESR zu messen.

Die Charakterisierung der Verunreinigungsaufnahme als Funktion der Wachstumsbedingungen ist der Hauptuntersuchungspunkt. Entsprechend ihrer Bedeutung als wesentliche Verunreinigungen stehen Eisen, Aluminium und die sie begleitenden ladungskompensierenden Alkalien sowie Wasser im Vordergrund.

Wegen der Flächenspezifität von strukturellem Einbau und Einschluß sind die Messungen differenziert nach Wachstumssektoren vorzunehmen.

Andere Kristallbaufehler werden in die Untersuchungen einbezogen, wenn sie in Wechselwirkung mit Verunreinigungen treten. Hier sind in erster Linie Versetzungen und Verzwillingung zu nennen.

Nach erfolgter Nachbehandlung, wie Tempern ($T \approx 200^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$), Bestrahlung und Erhitzen werden das Fehlergefüge und die störungsempfindlichen kristallphysikalischen Eigenschaften erneut gemessen, um zu untersuchen, welche Zustände sich auf dem Weg zum Gleichgewicht hin einstellen.

Quarz ist ein wichtiges gesteinsbildendes Mineral und wegen seiner Reinheit ein bedeutender Rohstoff. Als Einkristall nimmt Quarz auf Grund seiner piezoelektrischen Eigenschaften eine technologische Schlüsselstellung ein: in der Hochfrequenztechnik als Frequenznormal im Bereich 500Hz-150MHz bei einer Güte $Q = f/\Delta f \leq 4 \cdot 10^6$, als Ultraschallgenerator oder Empfänger und zur Deformationsmessung sowie als Präzisionsvorschub.

Wegen seiner Möglichkeiten zur Standardisierung und Einhaltung vorgegebener Toleranzen hat hydrothermal gezüchteter Quarz den natürlichen bis auf wenige Anwendungen verdrängt. Mit einer industriellen Welt-Jahresproduktion von 2000t (ohne Ostblock) nimmt Quarz den zweiten Platz aller Einkristalle hinter Silizium ein (Smith /2/). Die Hydrothermalzucht von Quarz hat seit ihrem Beginn in großtechnischem Maßstab im Jahre 1958 einen hohen Stand erreicht, und Kristallbaufehler sind wegen ihres Einflusses auf die Eigenschaften intensiv erforscht worden. Deshalb wird auf die Darstellung des Standes des Wissens großer Wert gelegt.

Um neue Erkenntnisse zu gewinnen, kommt ein breites Spektrum von Methoden zum Einsatz. Durch die enge Verbindung von Zucht und Charakterisierung können die Ergebnisse der Charakterisierung sofort wieder in die Wahl der Zucht- und Umwandlungsbedingungen einfließen.

Die Verwendung einer Edelmetall-Auskleidung bei der Zucht erlaubt es, zwischen verschiedenen Mineralisatoren und Lösungsmittel-Zusätzen zu wählen und so den Einfluß des chemischen Milieus zu untersuchen. Die Vorgabe der Keimorientierung liefert Untersuchungsmaterial aus den gewünschten Wachstumssektoren. Durch die genannten Maßnahmen steht auch Material mit hohen Fehlergehalten zur Verfügung, während die industriellen Quarze mit Ausnahme der Kristalle für Schmuckzwecke auf minimale Kristallbaufehler-Konzentrationen hin gezüchtet werden.

2. ORIENTIERTE PRÄPARATION UND VORBEREITUNG DER PROBEN

Vor dem Zertrennen der Kristalle erfolgt die Grundcharakterisierung und fotografische Dokumentation, wie z. B. Vermessen der Morphologie, Indizierung von Wachstumsflächen mit dem Reflexionsgoniometer, Topographie der Wachstumsoberflächen im Auflicht, Identifizierung makroskopischer Wachstumsfehler.

Die Präparation nach kristallographischen Gesichtspunkten muß der Abhängigkeit der kristallphysikalischen Eigenschaften von der Richtung im Kristall und von der Wahl der Wachstumssektors Rechnung tragen.

Die orientierte Präparation der verschiedenen Probengeometrien für die individuellen Meßmethoden geht von der Herstellung einer orientiert plangeschliffenen Kristallfläche aus. Dazu wurde eine kombinierte Apparatur entwickelt, die es erlaubt, Laue-orientierte Kristalle oder Kristallplatten mit ihrer Orientierung direkt auf eine Schleifapparatur zu übertragen (Bild 1). Um den Materialverlust gering zu halten, werden aus den Kristallen Platten mit einer diamantbesetzten Kreissäge grob orientiert herausgeschnitten. Durch Aufkleben der Kristallflächen auf Halter mit geeigneten Winkeln wird ein Orientierungsfehler von 2° beim Heraussägen nicht überschritten. Anschließend werden die Platten mittels Laue-Rückstrahlung auf einem Goniometerkopf mit einer Genauigkeit von 0.1°

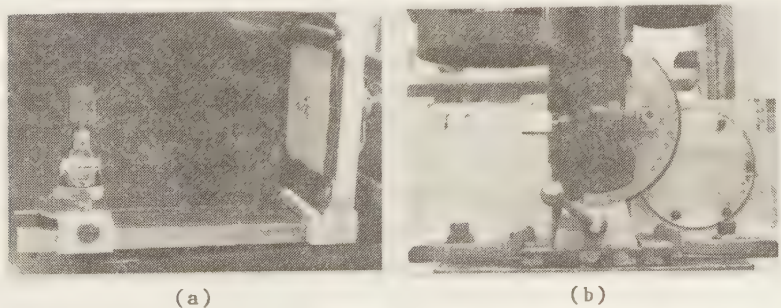


Bild 1. (a) Feinorientierung einer Probe auf dem Goniometerkopf mit Laue-Rückstrahlung.
(b) Goniometerkopf mit Probe, auf Schleifvorrichtung übertragen.

feinorientiert (Bild 1(a)). Der Goniometerkopf wird mit seiner Einstellung direkt auf eine Schleifvorrichtung übertragen und die Platten werden mit einer Diamant-Topfscheibe orientiert plangeschliffen.

Die Orientierung großer Platten wird in einem Halter vorgenommen, der eine Anlegefläche senkrecht zum Primärstrahl besitzt. Die Platten werden auf Keilen definierter Neigung beigeschliffen. Mit den geschilderten Verfahren werden bei routinemäßigem Vorgehen Orientierungsgenauigkeiten von wenigstens 0.3° erreicht.

Das Präparieren von Proben verschiedener Orientierung erfordert wegen der geringen Größe einiger Kristalle und ihrer Wachstumssektoren ökonomisches Zerlegen. Die Enddicke der orientierten Kristallplatten beträgt 2mm, da sich diese Dicke für die verschiedenen Meßverfahren (optische Spektroskopie im Sichtbaren und Infraroten, Messung der optischen Zweiachsigkeit 2V, Röntgentopographie) eignet. Die Dünnschliffe sind $30\mu\text{m}$ oder $120\mu\text{m}$ dick.

Um die Eigenschaften des Materials zuverlässig zu messen, müssen Störungen durch die Oberflächenbearbeitung minimiert werden. Wegen der Sprödigkeit des Quarzes gibt es drei Schichten unterschiedlicher Schädigung (Toyocom /3/):

- Oberflächen-Rauhigkeit und dünne amorphe Schicht ("Beilby-layer").
- Schicht mit Bearbeitungs-Rissen.
- Schicht mit eingeführten mechanischen Spannungen.

Die Dicke der ersten beiden Schichten beträgt nach /3/ beim Sägen mit der Diamantscheibe $(60-70)\mu\text{m}$. Es wurde daher darauf geachtet, daß beim orientierten Planschleifen der gesägten Flächen mindestens $120\mu\text{m}$ abgeschliffen wurden, um alle durch das Sägen eingeführten Störungen zu entfernen. An das Schleifen mit der Diamant-Topfscheibe (Korngröße: $30\mu\text{m}$ und $7\mu\text{m}$) schließt sich das manuelle Schleifen mit SiC-Pulver abnehmen der Körnung an. Mit grobem Korn #400 und #800 wird auf der rotierenden Metallscheibe geschliffen, mit Feinkorn #1200 auf der Glasplatte. Bild 2 zeigt Oberflächenrauhigkeit und Dicke

der Schicht mit Rißbildung als Funktion der Korngröße des Schleifmittels. Die Schicht mit mechanischen Spannungen kann durch Ätzen und Röntgentopographie sichtbar gemacht und so zuverlässig entfernt werden.

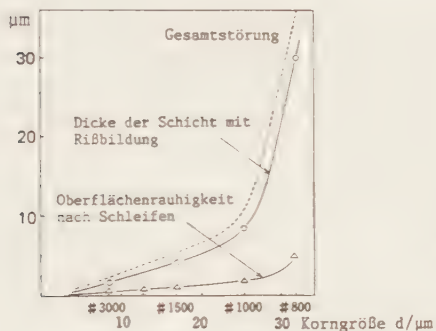


Bild 2.

Aus Toyocom /3/. Korngröße des Schleifmittels und Dicke der Schicht mit Rißbildung.

Für optische Untersuchungen an Dickschliffen ist die Politur mit Tonerde-Suspension auf rotierendem Billardtuch der letzte Schritt. Dünnschliffe werden mit Diamantpulver von 1μm Körnung auf der Bleischeibe poliert.

Die Proben für die ESR werden mit Diamant-Hohlbohrer aus orientierten (3-5)mm dicken Platten erbohrt. Der Bohrkern hat die für die ESR günstige zylindrische Probengeometrie (Durchmesser 3mm-5mm). Eine Oberflächenbehandlung ist nicht erforderlich.

Die Wahl der Ätzlösung richtet sich nach dem Verwendungszweck. Versuche mit verschiedenen Ätzlösungen haben ergeben, daß 30%ige HF und gesättigte Lösung von NH_4HF_2 am geeignetsten sind, um Kristallbaufehler (Dauphiné- und Brasilien-Verzwilligung, Versetzungen, Verunreinigungs-Zonierung) und die Händigkeit des Quarzes zu identifizieren.

Die Ätzlösung für die Entfernung von durch die Bearbeitung eingeführten Oberflächenstörungen muß sich dagegen durch einen möglichst homogenen Angriff auszeichnen. Hier wird ein Gemisch aus drei Volumenteilen 40%iger HF und zwei Volumenteilen 65%iger HNO_3 verwendet (vgl. Ser /4/). Dieses Ätzgemisch dient zum Anlösen der Keime für die Hydrothermalzucht und der Proben für die Röntgentopographie.

Wegen der Flächenspezifität der Anlösung (Heimann /5/) wurden die Ätzzeiten für die verschiedenen Kristallflächen empirisch ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ätzdauer für die Anlösung verschiedener Quarz-Kristallflächen.

	Basis c(0001)	+X($\bar{2}$ 110) -X(2 $\bar{1}$ 10)	Rhomboeder r(10 $\bar{1}$ 1) z(01 $\bar{1}$ 1)	Prisma m(10 $\bar{1}$ 0)
Keime für Hydrothermalzucht	20 min	1 h	1.5 h	2 h
Platten für Röntgentopographie	40 min	1.5 h	2 h	2.5 h

Die untersuchten natürlichen und synthetischen Quarze sind in der Kristalliste (Tabelle 2) zusammengefaßt.

Tabelle 2: Liste der untersuchten Quarzkristalle.

(a) natürliche Kristalle: ¹⁾

- Q-49, Quarz mit rauchverfärbten Lamellen nach Bestrahlung, flächenspezifischer Fe₂O₃-Belag; Herkunft: Minas Gerais, Brasilien
- Q-51, stark zonierter Amethyst, Wachstumsbänder aus Milchquarz, grünem und braunem Quarz; Herkunft: Sambia
- Q-53, Amethyst, schwach gefärbt mit Rauchquarz-Zonierungen; Herkunft: Bolivien
- Q-54, Amethyst mit Zonarbau aus klaren und Milchquarz-Partien, teilweise abgerollt; Herkunft: Bladveld, Namibia
- Q-56, Amethyst-Bruchstücke, intensiv gefärbt; Herkunft: Argentinien
- Q-63, grüner Prasiolith, aus Amethyst gebrannt; Herkunft: Montezuma, Brasilien
- Q-67, derber, pegmatitischer Rosenquarz; Herkunft: Brasilien
- Q-73, kristalliner rosagefärbter Quarz, 2 idiomorphe Kristalle; Herkunft: Brasilien
- Q-81, Quarzstufe aus Druse mit rosagefärbten Kristalliten; Herkunft: Brasilien
- Q-87, Amethyst, langprismatisch mit zonar gefärbter Spitze; Herkunft: Mexico
- Q-89, zwei Basisscheiben aus Drusen-Amethyst; Herkunft: Bahia, Brasilien
- Q-91, derber, pegmatitischer Rosenquarz; Herkunft: Minas Gerais, Brasilien
- Q-93, Rauchquarz; Herkunft: Minas Gerais, Brasilien
- Q-94, Amethyst, langprismatisch mit zonar gefärbter Spitze, Fuß aus Milchquarz; Herkunft aus alpiner Zerrkluff
- Q-97, Amethyst mit alpinem Habitus, zonar gefärbt mit Skelettwachstum und Fluid-Einschlüssen; Herkunft: Vera Cruz, Mexico
- Q-100, Druse mit zwei Hohlräumen, in einem Hohlraum nur Bergkristalle, im anderen Amethyste; Herkunft: Irai, Rio Grande do Sul, Brasilien
- Q-623, Bergkristall-Laskas, hochreines Nährmittel für die Zucht; Herkunft: Brasilien

¹⁾Für die großzügige Überlassung von Kristallmaterial zu Untersuchungszwecken sei den Firmen Richard Bernhard, Rudolf Dröschel, Hans-Peter Haag, Karl Meng, Julius Petsch, Herrmann Thul, Heinz & Nebert und Joh. Phil. Wild aus Idar-Oberstein und Kirschweiler, sowie der Vermittlung von Herrn Prof. Dr. Bank herzlichst gedankt. Herr Brunner hat mir unverzwilligte Amethyste zur Verfügung gestellt, die teilweise aus den Untersuchungen von Prof. Lietz stammen.

(b) synthetische Kristalle und Zuchtbedingungen:

Kristall	Zuchtlösung: Mineralis., Dotierung		Keim: (hkil)	T _{Krist.}	ΔT	Druck	VG _(hkil)
(1) Hydrothermalsynthesen im Rahmen der Arbeit:							
QH-AF-9, Zuchtamethyst	3.2 m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃	c(0001) ¹⁾	405°C	10°C	1.75kbar	0.28mm/d
QH-AF-13, Zuchtamethyst	3.2 m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃	c(0001)	367°C	20°C	0.3 kbar	0,5 mm/d
QH-AF-20, Zuchtamethyst	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃	c(0001)	406°C	20°C	1.83kbar	0.57mm/d
QH-AF-21, Zuchtamethyst	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃	c(0001)	345°C	11°C	1.57kbar	0.32mm/d
QH-AF-24, Zuchtamethyst	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃ +1g/l LiF	c(0001)	336°C	20°C	1.5 kbar	0,34mm/d
QH-AF-25, Zuchtquarz mit dendrit. Hohlkanalbildung	1.35m NH ₄ F	keine	c(0001)	410°C	16°C	1.87kbar	≈0.9 mm/d
QH-AF-26, Zuchtamethyst, Keim aus verzwilligtem natürlichem Amethyst Q-89	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃	c(0001)	343°C	13°C	1.57kbar	≈0.3 mm/d
QH-AF-36, Zuchtamethyst	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃ +1g/l LiF	r(10ī1)	317°C	15°C	1.21kbar	0.02mm/d
QH-AF-38, Zuchtamethyst mit Farbzonierung im Basissektor	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃ +0.85g/l LiF	c(0001)	333°C	21°C	0.15kbar	0.26mm/d
QH-AF-39, Zuchtamethyst	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃ +1g/l LiF	X(2ī10)	346°C	17°C	1.55kbar	≈0.08mm/d in 0.02mm/d in
QH-AF-40, Zuchtamethyst mit Dauphiné-Verzwilligung	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃ +1g/l LiF	z(0īī1)	296°C	20°C	0.95kbar	≈0.08mm/d
QH-AF-42, Zuchtamethyst	1.35m NH ₄ F	Fe ₂ O ₃ +1g/l LiF	ξ(2ī12)	350°C	20°C	1.5 kbar	≈0.12mm/d
QH-KC-1, Zuchtquarz mit sek- torieller Rauchverfärbung	1m K ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃	c(0001)	410°C	20°C	1.85kbar	≈1.0 mm/d
(2) Industrielle Synthesen: ²⁾							
Q-643, Zuchtquarz ³⁾	Na ₂ CO ₃	Li-Salz	c(0001)	-	-	-	-
Q-645, brauner Zuchtquarz ⁴⁾	K -haltig	Fe	c(0001)	-	-	-	-
Q-647, synthet. Rauchquarz ⁴⁾	Na -haltig	Al	z(0īī1)	-	-	-	-
Q-652, grüner Zuchtquarz ⁴⁾	K -haltig	Fe	c(0001)	-	-	-	-
Q-656, Zuchtamethyst, Bedingungen nach /47/4)	0.5m K ₂ CO ₃	Fe +LiNO ₃ +Mn(NO ₃) ₂	z(0īī1)	360°C	-	1.5 kbar	0.15mm/d
Q-657, Zuchtquarz ⁵⁾	NaOH	Li-Salz	c(0001)	-	-	-	-
Q-659, Zuchtquarz ³⁾	Na -haltig	Li-Salz	c(0001)	-	-	-	-

Erläuterungen:

1) Keim besitzt 10° Abweichung von (0001).

2) Für die großzügige Überlassung von synthetischen Quarzkristallen zu Untersuchungszwecken sei den Firmen Emil Brusenius, Frank & Schulte, Heraeus Quarzschmelze und Toyocom herzlich gedankt.

3) Herkunft: Firma Sawyer. Aus diesem Kristall wurden von der Firma Valvo orientierte Platten als Ausgangsmaterial für Zuchtkeime geschnitten. Hierfür möchte ich meinen Dank aussprechen.

4) Herkunft: UdSSR.

5) Herkunft: Firmen Toyocom/Frank & Schulte.

3. KRISTALLISATION VON QUARZ

3.1. Genese und Charakterisierung von natürlichem Quarz

Quarz ist ein Durchläufer und häufiges gesteinsbildendes Mineral in sauren Magmatiten wie Granit, in Metamorphiten und Sedimenten, hier angereichert in Sanden, Quarzit (s. dazu Deer /6/, Dana /7/, Flörke /8/).

Im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind Einkristalle, die bei der postmagmatischen Differentiation im Phasengebiet des Tiefquarzes ($T=573^{\circ}\text{C}$ bei $p=\text{latm}$) gebildet wurden, da sie wegen ihrer Größe und Perfektion kristallphysikalischen Messungen zugänglich sind.

Unter den Methoden zur Bestimmung der Bildungsbedingungen (p , T , X (=chemisches Milieu)) ist neben geologischen Kriterien wie Position und Paragenese die Analyse der in Quarz häufigen primären Fluid-Einschlüsse von großer Bedeutung (Roedder /9/, /10/). Sekundäre Einschlüsse liefern Information über geologische Umbildungsbedingungen.

Im folgenden werden die wichtigsten natürlichen Genesen, gegliedert nach abnehmender Bildungstemperatur und in der Regel abnehmendem Druck, aufgezählt (vgl. /7/, /8/, /11/).

(1.) Pegmatitische Bildungen:

Im Kern zonar gebauter Pegmatite und in Pegmatitgängen kristallisiert der Quarz relativ schnell und daher als derber Milchquarz aus (Kolb /12/). Wegen der Zielsetzung dieser Arbeit wird aus dieser Gruppe nur der auf den jüngsten Teil saurer Pegmatite beschränkte derbe Rosenquarz (Q-67, Q-91) in die Untersuchungen einbezogen. Sekundäre Bildungen in pegmatitischen Hohlräumen sind hier nicht einzuordnen.

(2.) Hydrothermale Bildungen in Zerrklüften vom alpinen Typ:

Hier finden sich Bergkristall, häufig Rauchquarz (Al ist charakteristisches Spurenelement) und speziell die von Bambauer /13/ näher beschriebenen Lamellenquarze.

Amethyst, meist in langprismatischer Ausbildung mit stärker gefärbten Rhomboeder-Spitzen, ist selten und an eisenhaltiges Nebengestein gebunden.

(3.) Hydrothermale Bildungen in erzführenden Gängen:

Bei vorherrschend epithermalen Bedingungen kommt außer Bergkristall selten Amethyst (z. B. in den mexikanischen Ag-Gängen, Guanajuato) und noch seltener Rauchquarz vor.

Den genannten Genesen bei höheren Temperaturen stehen die charakteristischen Bildungen in Drusen und Hohlräumen gegenüber:

(4.) Kristallisation in Drusen und Hohlräumen:

Die Hohlräume ("Mandeln") entstehen primär durch Entgasung magmatischer Ergußgesteine bei schneller Verfestigung der Lava. In die entstandenen Hohlräume können wiederholt Kieselsäure-haltige Lösungen hineindiffundieren. Es bilden sich Achat-Drusen mit ihren charakteristischen Subvarietäten von mikrokristallinem Quarz (Flörke /14/). Im Innern der Drusen verbleiben oft Hohlräume, die von dem zuletzt auskristallisierenden Quarz ausgekleidet werden. Der überwiegende Teil der im Handel befindlichen Amethyste stammt aus solchen Drusen in basischem Eruptivgestein, wie z. B. dem Melaphyr der südamerikanischen Lagerstätten.

Die bislang geologisch motivierte Unterteilung in Genesen bei höheren (1.)-(3.) und tieferen Bildungstemperaturen (4.) wird durch neuere Untersuchungen bestätigt. Fallick et al. /15/ bestimmen aus den $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - und D/H- Isotopenverhältnissen des im mikrokristallinen Quarz gebundenen Wassers die Bildungstemperatur schottischer Achate zu 50°C. Hydrothermale Temperversuche von Graetsch /16/ ergeben, daß die mikrokristallinen Varietäten in ihrem Fehlergefüge nur bis zu etwa 240°C stabil sind.

Den Genesen bei höheren Temperaturen wird ein größerer Formenreichtum zugesprochen (Dana /7/). Sie enthalten außerdem diagnostisch verwertbare Fluid-Einschlüsse.

Vergleichende Untersuchungen des Strukturfehlergefüges bestätigen die genannte Einteilung.

Die Art der Wasseraufnahme ist signifikant unterschiedlich und wird im Vorgriff auf die späteren Untersuchungen diskutiert (s. Kap. 5.3.). Es wird unterschieden zwischen dem strukturellem Einbau von (OH)-Silanolgruppen, molekularem H_2O und dem Wassereinschluß.

In Übereinstimmung mit Frondel /17/, Brunner /18/ wird festgestellt, daß die Genesen bei höheren Temperaturen durch scharfe, in der Regel polarisierte strukturelle (OH)-Banden gekennzeichnet sind (Bereich der Valenzschwingungen: 3740cm^{-1} - 3100cm^{-1}). Hierunter fallen auch die seltenen bei höheren Temperaturen gewachsenen, meist unverzwilligten Amethyste, jedoch nicht der einschlußreiche Milchquarz. Das strukturell eingebaute Proton wirkt lokal ladungskompensierend für die substitutiv für Si^{4+} eingebauten dreiwertigen Metallionen. Beim Übergang zu fehlerspezifischer Anreicherung der (OH)-Gruppen, molekularem Einbau und Einschluß geht dieser Zusammenhang verloren. Für mikrokristallinen Quarz haben dies Flörke et al. /14/ gezeigt.

Mikrokristalliner Quarz und kristalliner Quarz aus Drusen besitzen neben wenigen scharfen Banden einen dominierenden, durch Wasserstoff-Brückenbindung verbreiterten isotropen Untergrund um 3450cm^{-1} , der von molekularem Wassereinschluß und fehlerspezifischer Anreicherung herrührt. Im kristallinen Drusenquarz treten das polarisierte Band bei 3585cm^{-1} und schwächere Bänder (z.B. 3615cm^{-1}) stärker hervor /17/. Die genannten Wellenzahlen gelten für Raumtemperatur-Messungen. Die eigenen Infrarot-Messungen (s. Bild 3 und Tabelle 7 auf Seite 77) zeigen völlige Übereinstimmung. Zusätzlich ergeben orts aufgelöste Messungen mit dem Punktfokus-Zusatz, daß das beschriebene Spektrum mit dominierendem isotropen Untergrund in allen Wachstumssektoren und auch in den unverzwilligten Bereichen der Drusenquarze auftritt.

Das IR-Spektrum von "nassen" synthetischen Quarzen, die mit hohen Wachstumsgeschwindigkeiten bei Temperaturen um 350°C

gezüchtet werden, ist sehr ähnlich mit isotropem Untergrund und der Bande bei 3585cm^{-1} (/17/, /19/). Wegen der mit der Wasseraufnahme einhergehenden Verringerung der Güte (Q-Wert) müssen die Quarze für die technische Anwendung mit niedrigen Wachstumsgeschwindigkeiten gezüchtet werden. Sie besitzen dann nur schwache strukturelle Banden.

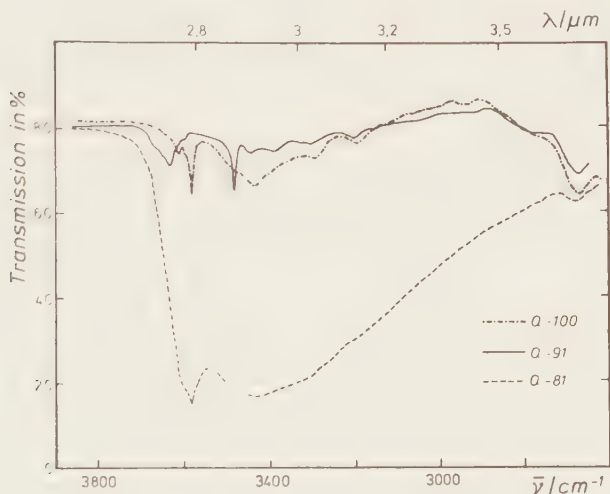


Bild 3. Infrarot-Spektren von drei polierten Quarzplatten, die bei Raumtemperatur mit dem Punktfokus-Zusatz aufgenommen wurden: Q-91, derber, pegmatitischer Rosenquarz, (1.03mm dick), Q-100, farbloser Kristall aus Druse, (1.51mm dick), Q-81, rosagefärbter Kristall aus Aggregat, (0.60 mm dick). Die beiden Kristalle Q-100 und Q-81 zeigen die charakteristischen Spektren von Drusenbildungen und unterscheiden sich hauptsächlich im Wassergehalt.

Ein weiteres Charakteristikum der Bildungen in Drusen ist eine polysynthetische, lamellare Verzwillingung nach dem Brasilien-Gesetz (Rechts/Links-Verzwillingung).

Beim Chalzedon sind die Lamellen submikroskopisch und alter-nierend nach dem positiven Rhomboeder $r(10\bar{1}1)$ verwachsen (Miehe /20/). Auch der kristalline Quarz aus den Drusen ist

polysynthetisch lamellar mit r als Verwachsungsebene verzwillingt (McLaren /21/). Die polysynthetische Verzwillingung nach dem Brasilien-Gesetz ist hier auf den Wachstumssektor des positiven Rhomboeders beschränkt. Die Dicke der Lamellen beträgt etwa 0.1µm.

Bei den Zuchtversuchen tritt die polysynthetische Verzwillingung ebenfalls auf, ist aber an die Gegenwart von Eisen in der Wachstumslösung gebunden (s. S. 86). Eisen ist auch ein charakteristisches Spurenelement für Drusenbildungen, besonders in den Eisen-reichen basischen Eruptivgesteinen /11/. Die durch Eisen gefärbten Drusen-Amethyste sind typischerweise verzwillingt.

Als neue Meßmethoden zur Beurteilung der Qualität von Quarzkristallen wurde kürzlich die γ -Strahl-Diffraktometrie parallel mit der Beurteilung der ESR-Absorptionssignale eingesetzt /33/. Die Mosaikstruktur der Drusen-Amethyste ist danach deutlich ausgeprägter. Drusen-Amethyste enthalten eine höhere Anzahl an interstitiellem Eisen $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$.

Die Unterteilung des Kristallmaterials liefert damit zwei nach Genese und Strukturfehlergefüge (Wassereinbau, Verzwillingung, Mosaikstruktur) konträre Gruppen. Der Grund muß in den Kristallisationsbedingungen gesucht werden.

Die Beobachtungen an den synthetischen Kristallen zeigen, daß die Bildungstemperatur nicht der direkte auslösende Faktor sein kann. Es wird die folgende Erklärung vorgeschlagen:

- Bei den niedrigen Bildungstemperaturen der Drusen besitzt die Wachstumslösung einen hohen Polymerisations-Grad der gelösten Wachstums-Spezies.
- Für die "nassen" synthetischen Quarze ist eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit maßgeblich. Die damit einhergehende hohe Übersättigung hält den hohen Polymerisations-Grad gegen die höheren Temperaturen aufrecht.

Eine Bestätigung der dargestellten Zusammenhänge lieferten die Untersuchungen am Rosenquarz. Neben dem derben pegmatitischen

Rosenquarz wird in der Literatur von seltenen Aggregaten mit kleinen idiomorphen Kristallen berichtet (/7/, /22/). Erst die Untersuchungen von Lehmann /23/, /24/ widerlegten die frühere pauschale Gleichsetzung. Demnach ist für die Farbe der idiomorphen Kristalle ein $\text{Al}\cdot\text{O}^-$ -P -Defekt verantwortlich, während der derbe pegmatitische Rosenquarz durch Rutil-Ausscheidungen getrübt und durch $\text{Ti}^{3+}(\text{I}_6)$ auf verzerrt oktaedrischen Interstitien gefärbt wird.

Abweichend von Cohen /31/ ergeben chemischen Analysen von Lehmann an einem Aggregat aus idiomorphen Kristallen, daß Titan unter der Nachweisgrenze liegt, aber 118ppmSi Phosphor vorhanden sind. Die eigenen Analysen (Tabelle 6 auf Seite 64) an rosagefärbten Drusenkristallen Q-81 decken sich mit den Angaben von Lehmann. Im Gegensatz zu den derben Rosenquarzen Q-67 und Q-91 enthalten die Drusenkristalle kein Titan. Die idiomorphen Kristalle Q-81 enthalten hohe Phosphor- und Bor-Konzentrationen.

Die idiomorphen Kristalle sind im Gegensatz zum derben Rosenquarz thermisch ($T \leq 200^\circ\text{C}$) und durch UV-Strahlung ausbleichbar. Sie lassen sich durch ionisierende Strahlung wieder verfärben. Die Bestrahlung der derben Rosenquarze erzeugt in diesen wegen der hohen Al-Gehalte Rauchquarz-Zentren.

Die eigenen Untersuchungen wurden durch Hinweise (/7/, /22/) veranlaßt, daß solche Aggregate mit idiomorphen Kristallen als Drusenbildungen in der brasilianischen Bergbauprovinz Minas Gerais vorkommen. Die idiomorphen Einzelkristalle Q-73 und das größere Aggregat Q-81 wurden daraufhin untersucht, ob sie die charakteristischen Strukturfehler der Drusenbildungen zeigen.

Das Infrarot-Spektrum von Q-81 entspricht dem der Wasserreichsten Drusenquarze (dekadischer Absorptionskoeffizient: $\alpha(3440\text{cm}^{-1}) = 11.2\text{cm}^{-1}$). Auf dem isotropen Untergrund sitzen die Bänder bei 3585cm^{-1} und das Band bei 3615cm^{-1} (als Schulter). Das Spektrum des derben, pegmatitischen Rosenquarzes Q-91 ist völlig anders (s. dazu Bild 3).

Bild 4(a) zeigt einen polierten Anschnitt des Aggregats Q-81. Eine Wachstumsbänderung ist deutlich zu erkennen, die im Dünnschliff aufgrund der sogenannten "Runzelbänderung" /20/ als Chalzedon identifiziert wurde. Die Drusenbildung ist damit eindeutig belegt. Dünnschliffe senkrecht zur optischen Achse zeigen bei beiden kristallinen Vorkommen häufig polysynthetische lamellare Brasilien-Verzwilligung. Der Einzelkristall Q-73 zeigt darüberhinaus die für Drusen-Amethyste charakteristische Dreifelder-Anordnung der polysynthetischen Verzwilligung unter dem positiven Rhomboeder (Bild 4(b)).

Der Zusammenhang zwischen Genese und Strukturfehlergefüge hat sich damit durch die Untersuchungen eindrucksvoll bestätigt.

Die Färbung der klaren Kristallvarietäten resultiert aus dem Einbau farbgebender Spurenelemente, die als elektronische Defekte (Farbzentren) oder im Falle eingebauter Übergangsmetall-Ionen auch aufgrund ihrer Ligandenfeld- und Elektronenüberführungsbanden sichtbares Licht absorbieren können.

Die Amethyst-Färbung mit Fe als farbgebendem Spurenelement ist meist in der Kristallspitze gegen Ende der Kristallisation

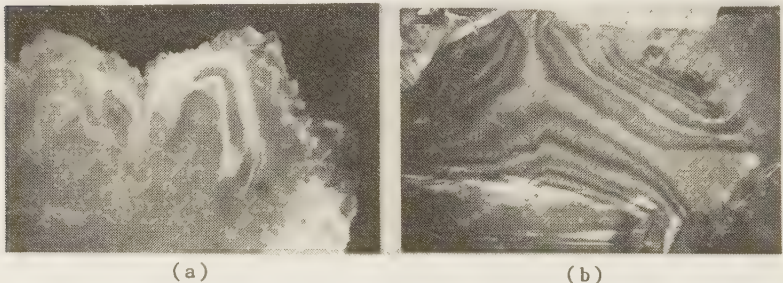


Bild 4. (a) Polierter Anschnitt des Aggregates Q-81 mit rosagefärbten idiomorphen Kristallen und Chalzedon-Bänderung. Lange Bildkante: LBK=1.6mm.
(b) Dünnschliff senkrecht zur optischen Achse (110µm dick) aus dem Einzelkristall Q-73. Unter gekreuzten Polarisatoren erkennt man die Wachstumssektoren und die polysynthetische Verzwilligung (Brewster-Bänder). LBK=3.44mm.

am ausgeprägtesten (Dennen /25/). Die langprismatischen Genesen bei höheren Temperaturen sind meist schwächer in Form von Zonierungen unter den Rhomboedern gefärbt.

Bei den gedrungenen Drusen-Amethysten ist die Farbtiefe wegen der Fehler- und Flächen-Spezifität des Eiseneinbaus in den polysynthetisch verzwillingten Sektoren des positiven Rhomboeders r am tiefsten. In einigen Vorkommen wie zum Beispiel Q-54 wechseln Amethyst-Wachstumsbänder im selben Kristall mit Zonierungen anderer Varietäten, wie Milchquarz, Bergkristall oder Rauchquarz. Zur Diskussion der Varietäten in der Literatur seien /7/, /11/ besonders genannt.

Das Amethyst-Farbzentrum mit seiner hohen Temperaturstabilität von etwa 280°C ist in der Natur immer entwickelt /115/. In einigen Fällen lassen sich schwach gefärbte Individuen durch Bestrahlung stärker verfärben /11/, oft überlagert sich dabei eine Rauchquarz-Verfärbung. Die Temperaturstabilität ist abhängig vom Fehlergefüge und in Zerrkluft-Amethysten höher als bei Drusen-Amethysten /33/.

Bei der Rauchquarzverfärbung liegt ein kontinuierlicher Übergang zu farblosen Kristallen vor, und die meisten farblosen Kristalle sind durch Bestrahlung zusätzlich verfärbbar, wobei die Farbtiefe mit der Al-Konzentration geht. Die natürliche Rauchverfärbung mit ihrer niedrigeren Stabilität von etwa 230°C stellt einen geologischen Gleichgewichtszustand dar. Es ist ein alter petrographischer Befund, daß Rauchquarze in den Zentralalpen erst ab einer Höhe von etwa 1800m vorkommen. Die Stärke der Verfärbung bis zum dunklen Morion nimmt mit der Höhe des Fundpunktes zu /11/. Die höhergelegenen Vorkommen repräsentieren niedrigere Bildungstiefen und damit auch niedrigere geologische Temperaturen.

Natürliche Rauchquarze besitzen immer niedrige Wassergehalte $H < 40\text{ppmSi}$ /13/. Die natürliche Farbtiefe ist in einigen Fällen der künstlichen nach Bestrahlung gegenläufig. Speziell ist der Aluminium-ärmere Wachstumssektor des negativen Rhomboeders dann stärker verfärbt. Nach Bestrahlung stellt sich die gewohnte Reihenfolge der Farbtiefe $r > z$ wieder ein. Durch

die kurzfristige künstliche Bestrahlung werden zunächst vermehrt energetisch instabilere Farbzentren erzeugt /23/. Da man heute weiß, daß das Proton-kompensierte $\text{Al}^{3+}(\text{S}_2)$ nicht rauchverfärbbar ist (s. die Diskussion auf Seite 82), lassen sich diese Beobachtungen erklären, wenn man annimmt, daß hohe Wassergehalte die Farbzentren in geologischen Zeiten löschen können.

Im Gegensatz zum Amethyst dominiert beim Rauchquarz die Dauphiné-Verzwilligung.

Amethyst und Rauchquarz lassen sich durch Dotierung und geeignete Zuchtbedingungen synthetisch herstellen.

Eine gelbbraune bis gelbgrüne Färbung findet sich selten in der Natur. Der stark zonierte Amethyst Q-51 zeigt ein grünes Wachstumsband innerhalb eines rauchverfärbten Bereiches.

Einige Al-haltige natürliche und synthetische Quarze färben sich bei Röntgen-Bestrahlung gelbbraun bis gelbgrün. Durch geeignete Temperaturbehandlung lassen sich diese Färbungen verstärken oder aus vielen Rauchquarzen sekundär erzeugen /50/. In einigen Fällen sind sogar blaugrüne bis blaue Färbungen erhältlich. Ursache sind Rauchquarz-ähnliche Strahlungsdefekte, d.h. Defektelektronen benachbart zu einem substitutiven Al-Ion. Die unterschiedlichen Färbungen sind aus dem Rauchquarz-Spektrum ableitbar, wenn man die drei für die Rauchverfärbung verantwortlichen Absorptionsbanden A_1 , A_2 , A_3 entsprechend kombiniert. Nach dem Modell von Schirmer /51/ werden die drei Absorptionsbanden durch licht-induzierte Übergänge des Defektelektrons zwischen äquivalenten, am Al-Ion benachbarten Sauerstoffionen hervorgerufen. Es ist noch ungeklärt, welche strukturellen Ursachen für die selektive Bleichung und Verstärkung verantwortlich sind. In diesem Zusammenhang ist die beobachtete Zonierung und Flächen-spezifität wichtig /50/.

Auch beim natürlichen Citrin handelt es sich nach neueren Untersuchungen um einen Rauchquarz-ähnlichen Strahlungsdefekt, aber zusätzlich befindet sich ESR-Messungen zufolge ein

bislang unidentifizierter struktureller Defekt in unmittelbarer Nachbarschaft (/23/, /28/). Dies äußert sich in einem ausgeprägteren IR-Spektrum /27/. Durch Erhitzen bei Temperaturen um 1000°C ist das Citrin-Zentrum irreversibel in das Rauchquarz-Zentrum überführbar.

Der im Handel befindliche "Citrin" ist meist bei etwa 500°C gebrannter Amethyst, der seine gelbbraune Farbe durch Fe^{3+} -Ausscheidungen erhält /29/. Einige Amethyste bestimmter Lagerstätten (z.B. Q-63 aus Montezuma, Brasilien) verfärben sich bei dieser Temperaturbehandlung zum grünen Prasiolith /30/. Der Grund für die thermische Reduktion zum $\text{Fe}^{2+}(\text{I}_6)$ ist noch nicht bekannt.

Eine Reihe von Verfärbungen läßt sich künstlich durch geeignete Dotierung und Zuchtbedingungen darstellen. Durch Zucht mit K-haltigen Mineralisatoren und Fe-Dotierung läßt sich durch Steuerung der Redox-Bedingungen im Sektor der Basis c(0001) eine grüne ($\text{Fe}^{2+}(\text{I}_6)$) wie bei Q-652 oder braune ($\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$) Verfärbung wie bei Q-645 erzielen /34/. Bei Dotieren mit Kobalt /35/ erhält man eine blaue Farbe durch $\text{Co}^{2+}(\text{I}_4)$ /29/.

Die Dotierung mit Ga und Ge, die in der Natur nicht angereichert werden, ist im Labor ebenfalls möglich.

3.2. Hydrothermalzucht von Quarz

Der Quarz für piezoelektrische Anwendungen muß möglichst frei sein von Kristallbaufehlern (Einbau und Einschluß von Verunreinigungen, Versetzungen, Verzwillingung, Risse), da diese zu einer Beeinträchtigung der Güte (Q-Wert) führen. Insbesondere eine elektrische Verzwillingung des Materials macht den Quarz für Resonatorzwecke unbrauchbar. Wegen der mit der displaziven Hoch/Tief -Umwandlung verbundenen Symmetrierniedrigung von Kristallklasse 622 nach 32 beschränkt diese Forderung die Zucht auf das Stabilitätsfeld des Tiefquarzes ($T_u=573^\circ\text{C}$ bei $p=\text{latm}$ mit einem Anstieg in T_u von etwa 1°C pro 40atm). In den Dauphiné-verzwillingten Bereichen hat die Polarität der elektrischen Achsen umgekehrtes Vorzeichen, da die Domänen durch 180° -Drehung um die c-Achse ineinander überführbar sind.

Kristallisation aus der Schmelze, aus der Dampfphase oder Flußmittelzucht sind wegen der dazu nötigen hohen Temperaturen ausgeschlossen. Die Zucht erfolgt daher aus der übersättigten hydrothermalen Lösung. Sie wird industriell in großem Maßstab angewandt und entspricht der natürlichen Genese aus hydrothermalen Lösungen.

Historisch gesehen sind bei der Hydrothermalzucht drei wesentliche methodische Fortschritte festzustellen /36/. Schon vor 100 Jahren wurden Quarzkristalle bis zu einer Größe von 6mm durch spontane Keimbildung aus übersättigten Silikatlösungen hergestellt. Die Verknappung geeigneten natürlichen Materials führte um 1942 durch Nacken zur Entwicklung eines Verfahrens, das bei konstanter Temperatur die höhere Löslichkeit von amorphem Kieselglas als Nährmittel ausnutzte, um die erforderliche Übersättigung zu erzielen. Wegen der Kristallisation des metastabilen Nährmittels zu Quarz mußten die Autoklaven mehrfach geöffnet und die Kristalle schichtweise aufgebaut werden. Seit 1952 erfolgt die Zucht industriell nach der Methode des hydrothermalen Temperaturgradienten (Übersichtsartikel siehe Laudise /37/, Kuznetsov /38/, Chakraborty /39/). Das Verfahren fußt auf Arbeiten Spezias zu Beginn dieses Jahrhunderts.

Ausreichende SiO_2 -Löslichkeiten von $\geq 5\text{g/l}$ für vernünftige Wachstumsgeschwindigkeiten erfordern als Zuchtparameter:

- Hohe Temperaturen: $T=(250-450)^\circ\text{C}$.
- Hohe Drücke: $p=(200-2000)\text{bar}$, die in der Regel über den Füllungsgrad des Autoklaven gemäß dem (pVT)-Zustandsdiagramm von Wasser eingestellt werden (Kennedy /40/).
- Zusatz von Mineralisatoren (Lösungsgenossen) zur Steigerung der SiO_2 -Löslichkeit um den Faktor 5-40 bei Mineralisator-Konzentrationen von etwa 1Mol/l .

Bei der industriellen Schwingquarzzucht wird mit NaOH und Na_2CO_3 als Mineralisatoren gearbeitet, da diese unter hydrothermalen Bedingungen mit dem Eisen aus den Autoklavenwänden eine passivierende Akmitschicht ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) bilden. Die Ablösung von Akmit-Partikeln und ihr nachfolgender Einschluß im Kristall muß durch geeignete Führung der Zuchtbedingungen und begleitende Kontrolle verhindert werden.

Im Rahmen der eigenen Arbeit ist die Verwendung einer Edelmetall-Auskleidung zwingend, um hinsichtlich der Wahl des Mineralisators keinen Beschränkungen zu unterliegen (z.B. auch KOH, K_2CO_3 , und besonders NH_4F). Die Auskleidung schützt die Autoklavenwände vor den aggressiven Lösungen und verhindert damit unerwünschte Kontamination durch Bestandteile der Autoklaven-Legierung. Damit wird es möglich, unter hochreinen Bedingungen den Einfluß von Mineralisator und chemischem Milieu auf das Kristallwachstum zu untersuchen. Die Dotierung des Quarzes mit Eisen ist mit Na-haltigen Mineralisatoren wegen der geschilderten Akmitbildung nicht möglich. Entsprechendes gilt wegen der Existenz analoger Verbindungen für Mn und Cr.

Wie man aus der chemischen Analyse von Fluid-Einschlüssen in natürlichen Quarzen weiß /41/, bestehen die Hydrothermal-Lösungen in der Natur aus Lösungsgenossen-Gemischen:



(in der beobachteten Reihenfolge ihrer Häufigkeit).

Die konstruktive Lösung des Problems, die Auskleidung in einen selbstdichtenden Verschuß zu integrieren, ist aus Bild 5(b) zu ersehen (Entwicklung der Institutswerkstatt). Durch Anziehen des Stempels preßt der weichgeglühte Cu-Ring die beiden Teile der Auskleidung fest zusammen und gegen die Autoklavenwand, wodurch die Anfangsdichtigkeit hergestellt ist. Wenn sich der innere Druck beim Aufheizen aufbaut, arbeitet das System selbstdichtend.

Bei der Zucht nach der Methode des hydrothermalen Temperaturgradienten wird der gefüllte Autoklav (Bild 5(b)) in einen Muffel-Ofen mit dem in Bild 5(a) gezeigten Temperaturverlauf plaziert. Der Temperaturverlauf des in die Muffel eingesetzten trockenen Autoklaven ist ebenfalls eingezeichnet. Der hydrothermale Transport des gelösten SiO_2 -Komplexes erfolgt durch Konvektion zwischen der unteren heißeren Kammer, in der das Nährmittel aufgelöst wird, und der oberen Kristallisationskammer, die den Keim enthält. Der für die Konvektion maßgebliche Dichtegradient wird durch den äußeren Temperaturgradienten erzeugt. Der Konzentrationsgradient, der sich infolge von Auflösung und Kristallisation zwischen den Kammern ausbildet, kompensiert zum Teil den Einfluß des Temperaturgradienten. Durch Verwendung einer Stauscheibe sind die beiden Kammern nahezu isothermal. Die Stauscheibe stabilisiert die Konvektion in Richtung einer lamellaren axialsymmetrischen Strömung (/38/, /52/). In den Versuchen wird eine Stauscheibe mit randlichen Halblöchern und 8% Öffnungsgrad eingesetzt. Dieser Öffnungsgrad wird allgemein als optimal angesehen. Beim alternativen Einsatz einer Stauscheibe mit 7% Öffnungsgrad, davon 1.5% in einem Zentralloch, ergaben sich keine signifikanten Änderungen im Zuchtergebnis, speziell in der Wachstumsgeschwindigkeit.

Als Nährmittel werden reine Bergkristall-Laskas Q-623 verwendet (Analyse s. Tabelle 6 auf Seite 64). Nährmittel und feste Dotierungszusätze befinden sich in einem Edelmetall-Korb. Die Zusätze zur Nährlösung sind hochreine Merck-Qualitäten: Suprapur für die Alkalisalze, pro analysi für die Fe_2O_3 -Dotierung und die Mineralisatoren.

Die Keimplatten mit der gewünschten Form und Orientierung wurden aus den Basis-Wachstumssektoren der hochperfekten industriellen Zuchtbarren Q-657 und Q-659 geschnitten, die sich durch Reinheit und niedrige Versetzungsdichten auszeichnen.

Aus Gründen der Reproduzierbarkeit sind Wachstumsbedingungen anzustreben, bei denen die kinetischen Anlagerungsprozesse der wachstumsbegrenzende Faktor sind und nicht Transport- oder Auflösungsprozesse. Da eine ausreichende Konvektion nahezu immer gegeben ist /38/, muß für eine ausreichende Auflösung die Gesamtoberfläche der Nährmittelstücke um einen Faktor von wenigstens 5 größer sein als die Oberfläche des wachsenden Kristalls. In den Zuchtversuchen wurde daher nicht mehr als die Hälfte des Nährmittels umkristallisiert. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wurde ausschließlich die gereinigte Kornfraktion 3mm-5mm verwendet.

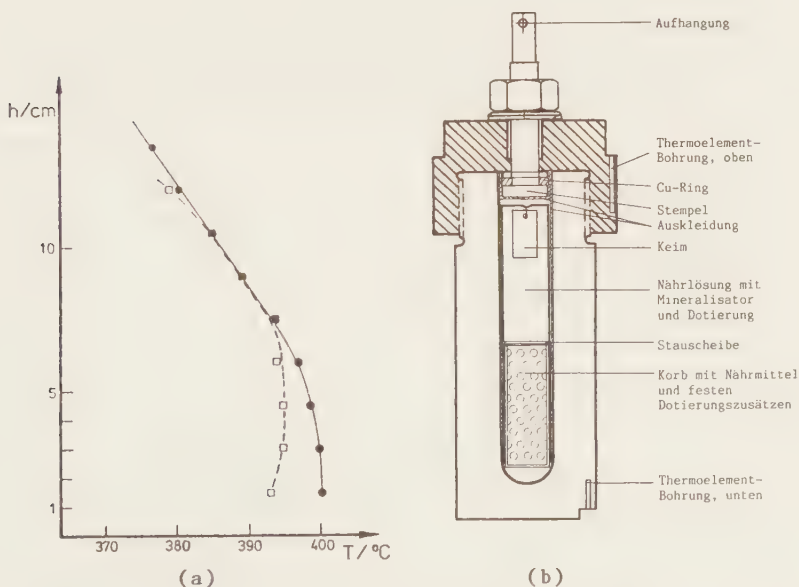


Bild 5. (a) Axial gemessener Temperaturverlauf im Muffelofen ohne Autoklaven (—□—) und im Innern des in die Muffel gehängten trockenen Autoklaven (—●—), bei gleicher Höhe gemessen. (b) Schnittzeichnung des eingesetzten Autoklaven (Durchmesser des Zuchtraumes: 2,45cm).

Bei Variation der Zuchtparameter in dem für die Hydrothermalzucht ausgenutzten Bereich ergeben sich für die Wachstums- oder Verschiebungsgeschwindigkeit einer bestimmten kristallographischen Fläche (hkil) Gesetzmäßigkeiten:

- (1.) Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt exponentiell mit der absoluten Kristallisationstemperatur, einer Arrhenius-Abhängigkeit folgend:

$$\log VG_{(hkil)} \propto \frac{1}{T}$$

- (2.) Die Wachstumsgeschwindigkeit ist für Füllungsgrade f unter 80% diesen ungefähr linear proportional:

$$VG_{(hkil)} \propto f$$

Bei der Einstellung des Drucks im abgeschlossenen System über den Füllungsgrad nach den (pVT)-Daten des reinen Wassers /40/ ergibt sich mit zunehmender Konzentration von Lösungsgenossen eine deutliche Druckerniedrigung. Quantitative Daten sind nur für einige Systeme bekannt /38/. Es muß mit Depressionen um 20% gerechnet werden.

- (3.) Die Verschiebungsgeschwindigkeit einer kristallographischen Fläche ist proportional zum inneren Temperaturgradienten, der die Übersättigung $\Delta s \propto \Delta T_{int}$ in der Kristallisationskammer steuert. Der meist extern am Autoklaven gemessene Temperaturgradient ΔT_{ext} ist wegen der schlechten Temperaturleitfähigkeit der Autoklavenlegierung größer, aber wegen $\Delta T_{ext} \propto \Delta T_{int}$ /38/ bleibt die Proportionalität gewahrt:

$$VG_{(hkil)} \propto \Delta T_{ext} \propto \Delta s$$

In Versuchen mit hohen Temperaturgradienten $\Delta T_{ext} \geq 25^\circ\text{C}$ wurde zunehmend wildes Wachstum an den Autoklavenwänden beobachtet (heterogene Keimbildung).

- (4.) Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Konzentration des Mineralisators ist komplizierter. Für NaOH wird eine lineare Abhängigkeit gemessen /39/, für Na_2CO_3 als Mineralisator ein Optimum bei mittleren

Konzentrationen. Die anderen Lösungsgenossen in der mobilen Mutterphase wirken modifizierend. Eine Proportionalität von Wachstumsgeschwindigkeit und Mineralisatorkonzentration ist nur solange zu erwarten, wie keine strukturellen Änderungen am gelösten SiO_2 -Komplex auftreten. Der Einfluß der Lösungszusätze auf die kinetischen Prozesse beim Wachstum kann eine bestehende Abhängigkeit verdecken.

(5.) Die Anisotropie des Kristallwachstums äußert sich in einer starken Flächenspezifität der Verschiebungsgeschwindigkeit. Die relativen Verhältnisse der $VG_{(hkl)}$ sind zusammen mit der Orientierung und der Geometrie des Keimes maßgeblich für die sich ausbildende Kristallmorphologie. Die relativen Verhältnisse hängen von allen genannten Zuchtparametern ab. Besonders stark ist der Einfluß von Verunreinigungen und daher von der Wahl des Mineralisators (s. Tabelle 4 in Kap. 3.3.). Hier macht sich die Flächenspezifität von Adsorption und Vergiftung bemerkbar. Als Reihenfolge der Verschiebungsgeschwindigkeiten bleibt dabei fast immer erhalten:

$$c(0001) > +X(\bar{2}110) > z(01\bar{1}1) > r(10\bar{1}1) > m(10\bar{1}0)$$

Die Punkte (1.), (2.) und (4.) gelten für die Verschiebungsgeschwindigkeiten, weil entsprechende Abhängigkeiten für die SiO_2 -Löslichkeit und damit für die Übersättigung Δs bestehen.

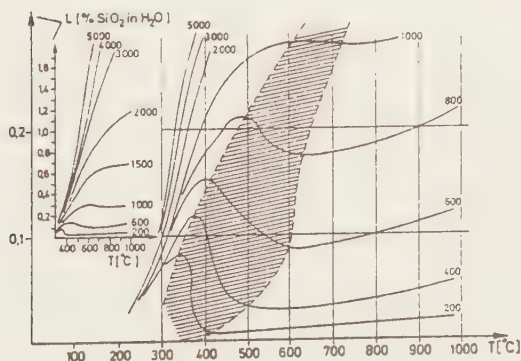


Bild 6.
Löslichkeit von SiO_2
in reinem Wasser als
Funktion der Temperatur.
Der Druck ist Parameter.
Der Bereich retrograder
Löslichkeit ist
schraffiert.

Wie Bild 6 für die SiO_2 -Löslichkeit in reinem Wasser zeigt, gilt dies nur eingeschränkt. Speziell bei niedrigen Drücken ergeben sich Bereiche retrograder Löslichkeit. Im Bereich retrograder Löslichkeit finden strukturelle Umlagerungen an den solvatisierten, gelösten Komplexen statt.

In Zuchtversuchen mit NH_4F als Mineralisator wurde keine retrograde Löslichkeit festgestellt (erkennbar an der Keimauflösung). Die Ursache muß in den komplexen Wechselwirkungen in der mobilen Mutterphase zwischen Gelöstem, Wasser, Mineralisator und Dotierungszusätzen gesucht werden. Diese Abhängigkeiten sind für hydrothermale Bedingungen weitgehend unbekannt.

Für den Transport des SiO_2 werden je nach Art des Mineralisators verschiedene Komplexe genannt (/44/, /45/, /46/), so z.B. in reinem Wasser in der Gegend der kritischen Temperatur ein $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Komplex.

Strukturelle Umlagerungen an den gelösten Komplexen können außer von bereits genannten p-,T- Änderungen auch von Änderungen im Redox-Gleichgewicht herbeigeführt werden. Es wird versucht, die Redox-Bedingungen durch Zugabe von oxidierenden Agentien wie z. B. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ zu beeinflussen /47/.

In unseren Zuchtversuchen mit NH_4F -Mineralisator wurden durch Reduktion von oxidierten Kupferteilchen zu metallischem Cu reduzierende Bedingungen nachgewiesen. Bei Zucht in K_2CO_3 und Fe_2O_3 -Dotierung bildet sich ein Bodenkörper aus Silikatglas ("heavy cake"), der durch Fe^{2+} blau gefärbt ist. Die reduzierende Wirkung alkalischer Hydrothermallösungen auf Übergangsmetall-Ionen erklärt sich nach Lehmann /48/ daraus, daß im Gegensatz zu den Bedingungen bei Raumtemperatur die höhere Wertigkeitsstufe mit steigender Temperatur leichter löslich wird, z. B. infolge Bildung anionischer Komplexe. Die niedrigeren Wertigkeitsstufen werden dadurch stabilisiert. Das Redox-Gleichgewicht ist zu der am wenigsten löslichen Wertigkeitsstufe verschoben. Balitsky /49/ gibt verschiedene Fe-Komplexe in Abhängigkeit von den Redox-Bedingungen an.

Der strukturelle Einbau in den Quarzkristall setzt als ersten Schritt voraus, daß der Fremdstoff unter hydrothermalen

Bedingungen als löslicher Komplex vorliegt und als solcher transportiert werden kann. Die hydrothermale Mobilisierung des Fe erfordert bei der Quarzzucht NH_4F oder K_2CO_3 bzw. KOH als Mineralisatoren, da sich mit Na-haltigen Mineralisatoren der unlösliche Akmit bildet. Die Zugabe des Fremdstoffes muß in geeigneter Form und Wertigkeit erfolgen, da diese die Redox-Verhältnisse mitbestimmen. Bei NH_4F als Mineralisator ist es am günstigsten, das Eisen als gesinterte Fe_2O_3 -Stücke zuzugeben. Pro Versuch werden 0.6g-0.8g als Bodenkörper zugegeben, von denen max. 4% weggelöst werden. Bei K-haltigen Mineralisatoren ist auch Zugabe als metallisches Fe möglich.

Nachteilig ist, daß das aggressive NH_4F auch die Auskleidungsmaterialien Ag und das seltener verwendete Cu in Form von Ammoniak-Komplexen löst und zum kälteren Ende transportiert, wo sie auskristallisieren. Silber wird als nadelige Kristallite vom Quarz umwachsen und eingeschlossen (ausgeprägt ab etwa 360°C). Kupfer wird nicht eingeschlossen. Geringe Zusätze von Kupfer passivieren das edlere Silber.

Für den hydrothermale Transport von SiO_2 und Fremdstoff gilt das Prinzip einer chemischen Transportreaktion. In Anwesenheit eines Komplexbildners (Wasser, Mineralisator) B wird eine feste Substanz A in eine lösliche Verbindung C überführt:



Bei exothermer Reaktion $\Delta H < 0$ ist der Transport vom kälteren zum wärmeren Ende gerichtet. (Beispiele für Reaktionen unter hydrothermalen Bedingungen s. /44/, /45/, /46/, /49/).

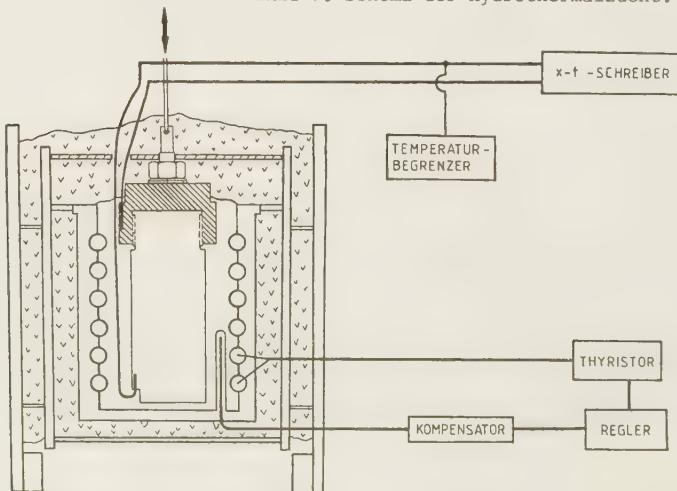
Bild 7 zeigt schematisch den Aufbau des Hydrothermalzucht-Platzes. Die Temperatur im Muffel-Ofen wird durch ein Keramikummanteltes Pt-PtRh -Thermoelement gemessen und von einem angeschlossenen Regler konstant gehalten. Ein zwischengeschalteter Kompensator (elektronischer Eispunkt) reduziert die durch Schwankungen der Umgebungstemperatur hervorgerufenen Schwankungen der Zuchttemperatur von $\pm 4^\circ\text{C}$ auf $\pm 1^\circ\text{C}$.

Der Temperaturgradient am Autoklaven wird extern durch zwei NiCr-Ni -Thermoelemente gemessen und auf einem x-t -Schreiber

registriert. In diesem Kreis befindet sich ein zweites unabhängiges Sicherheitssystem, das bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur abschaltet. Eine Stahlplatte sichert den Autoklaven mechanisch nach oben hin ab und dient zur Zentrierung des in seiner Höhe im Muffel-Ofen verstellbaren Autoklaven. Durch Höheneinstellung im Temperaturverlauf des Muffel-Ofens und Stopfen mit isolierender Mineralwolle kann der als Wachstumsparameter wichtige Temperaturgradient zwischen 12°C und 45°C eingestellt werden. Niedrigere Temperaturgradienten bis zu etwa 4°C hinunter lassen sich mit der Anordnung nicht erreichen, sind aber für die Herstellung hochperfekter Kristalle mit niedrigen Wachstumsgeschwindigkeiten erforderlich.

Ein weiterer Nachteil ist die ungewöhnliche Geometrie des Zuchtraumes mit einem niedrigen Länge-zu-Durchmesser Verhältnis von 4.4 . Allgemein ist ein Verhältnis von 9-14 üblich (industrielle Zucht in Rohren aus Spezialstahl Länge $\leq 3.5\text{m}$, Durchmesser $\leq 30\text{cm}$). Diese Geometrie ist günstiger im Hinblick auf genauere Kontrolle niedriger Temperaturgradienten und für die Stabilität der Konvektion. Aus diesem Grunde sind neue Autoklaven mit einem Zuchtraum von 30cm Länge und 3cm Durchmesser in der Institutswerkstatt im Bau (Legierung ATS 351), die im Gradientenofen eingesetzt werden sollen.

Bild 7. Schema der Hydrothermalzucht.



3.3. Kinetische Prozesse bei der Kristallisation

Nach der Diskussion der Auflösung und Bildung von Transportkomplexen, die in Kap. 3.2. erfolgte, werden nun für das Wachstum unter hydrothermalen Bedingungen wesentliche Modellvorstellungen und Ergebnisse behandelt.

Die makroskopische Morphologie als das Resultat wachstums-kinetischer Prozesse ist von vielen Faktoren abhängig. Eine Idealisierung ist die Gleichgewichtsform. Diese ist definiert als diejenige Form, die unter festgehaltenen thermodynamischen Bedingungen ($p, T, V_{\text{Krist}} = \text{konst.}$) durch das Minimum der freien Oberflächenenergie gekennzeichnet ist. Die Gleichgewichtsform steht mit der umgebenden Mutterphase im Gleichgewicht.

$$\sum F_{\text{hkil}} \cdot \sigma_{\text{hkil}} = \text{Min.}$$

mit σ_{hkil} := spezifische Oberflächenenergie der Kristallfläche $F(\text{hkil})$

Vom experimentellen Standpunkt aus läßt sich die Gleichgewichtsform nur angenähert bestimmen. Eine direkte Umwandlung aus einer Nicht-Gleichgewichtsform ist nur bei Kristalliten kleiner als etwa $1 \mu\text{m}$ über den Dampfdruck als treibende Kraft möglich /53/. Bei Makrokristallen ist das Auffinden der Gleichgewichtsform durch wachstumsbeeinflussende Defekte und die Inhomogenität der Übersättigung über die Kristallflächen erschwert (Kanten, Ecken sind leichter durch Diffusion zugänglich).

Bei Anwesenheit von Verunreinigungen in der Mutterphase kann es durch flächenspezifische Vergiftung oder Adsorption zu drastischen Trachtänderungen kommen. Über die experimentell beobachtbaren Wachstumsformen lassen sich die für die Gleichgewichtsform in Frage kommenden Flächen eingrenzen.

Die atomistische Behandlung führt hier weiter. Nach der Modellvorstellung von Kossel und Stranski beginnt das Wachstum auf der glatten Gleichgewichtsformfläche mit der Existenz eines überkritischen Flächenkeims. Durch Anlagerung der Bausteine an den damit gegebenen energetisch günstigen Halbkristallagen wächst die Netzebene zu Ende bevor eine neue

begonnen wird. Die quantitative Anwendung des Modells auf Quarz ist wegen des zu gut 50% kovalenten Anteils der Si-O Bindung /54/ unbefriedigend.

Die Näherungsmethode zur Bestimmung der Gleichgewichtsform nach Donnay und Harker geht davon aus, daß Netzebenen mit hohen Packungsdichten und daher großen Netzebenenabständen prominent sind. Nach Berücksichtigung der Auslöschungsregeln ergibt sich eine Rangfolge niedrig indizierter Flächen.

Den theoretischen Zugriff über die Bindungen und ihre Anordnung im Kristall macht die Periodic-Bond-Chain Theorie von Hartmann und Perdoc /55/. Nach dem Auffinden der periodischen Baustein-Ketten mit den intensivsten Bindungen werden die Netzebenen danach klassifiziert, wieviele PBC-Vektoren sie enthalten (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Klassifikation der Kristallflächen im PBC-Modell.

Klassifikation	Anzahl der PBC-Vektoren	Atomare Struktur der Grenzfläche
F (flat)	2 (3)	atomar glatt
S (stepped)	1	atomar gestuft
K (kinked)	0	atomar rauh

Die singulären F-Flächen sind atomar glatt und wachsen über zweidimensionale Nukleation. Wegen ihres langsamen Wachstums sind sie für die Gleichgewichtsform bestimmend. Durch die Lage der sich überkreuzenden PBC-Vektoren wird eine Wachstumschicht definiert und die Struktur der Grenzfläche unter Fortsetzung der Volumen-Idealstruktur angenähert (s. Bild 17).

S- und K- Flächen sind atomar rauh, da aus ihnen PBC-Vektoren heraustreten. Damit sind immer ungesättigte Bindungen vorhanden, so daß keine zweidimensionale Keimbildung erforderlich ist, und höhere Wachstumsgeschwindigkeiten erreicht werden.

Hinsichtlich der Einstufung einer Bindungskette als PBC-Vektor ist die Methode nicht frei von Subjektivität. Die PBC-Analyse von Quarz ergibt als prominente F-Flächen die drei

Formen $m\{10\bar{1}0\}$, $r\{10\bar{1}1\}$ und $z\{01\bar{1}1\}$ (Hartman /55/). Die Basis $c\{0001\}$ wird aufgrund von Zusatzüberlegungen als K-Fläche identifiziert. Das PBC-Modell ist nicht differenziert genug, um die Reihenfolge der Verschiebungsgeschwindigkeiten $z > r > m$ (s. S. 25) zu reproduzieren. Hierzu ist eine Bewertung der verschiedenen PBC-Ketten nach ihrer Netzebenen-Topographie (Abstand und Bindungswinkel) notwendig /56/. Wegen der Ausbildung einer energetisch günstigeren Realoberfläche und dem Einfluß von Verunreinigungen stößt die Verfeinerung des Modells hier an ihre Grenzen.

Auch ohne Anwesenheit von Verunreinigungen wachsen Kristallflächen mit unterschiedlichen Mechanismen. Dies ist abhängig von der Wachstumstemperatur, der Übersättigung und der Art der Mutterphase (gasförmig, flüssig, fest). Ausführliche Darstellungen der Modellvorstellungen für die verschiedenen Mechanismen und deren quantitative Beschreibung finden sich in /57/, /58/, /59/, /60/.

- Für das Wachstum von defektarmen F-Flächen aus übersättigten Lösungen ist die geschilderte zweidimensionale Keimbildung und die nachfolgende Beendigung der angefangenen Netzebene der wichtigste Prozeß.
- Bei kleinen Übersättigungen $\Delta s < \Delta s_{\text{krit}}$, die nicht mehr ausreichen, überkritische Flächenkeime zu erzeugen, kann die Anlagerung nur an Kristalldefekten auf der Oberfläche erfolgen, welche eine Keimbildung überflüssig machen: (Burton-Cabrera-Frank)-Mechanismus. Besonders wirksam sind die Ausstoßpunkte von Schraubenversetzungen, die bei fortschreitendem Wachstum nicht verschwinden.
- Bei Erhöhung der Temperatur oder der Übersättigung werden F-Flächen atomar rauh ("roughening-transition"). Die Bildung eines Flächenkeims ist nicht mehr erforderlich. Diese Art der Aufrauhung überlagert sich der strukturgegebenen der K- und S-Flächen. Atomar aufgerauhte Flächen wachsen kontinuierlich: ihre Verschiebungsgeschwindigkeit ist proportional zur absoluten Übersättigung $VG \propto \Delta s$.

Verschiedene Kristallflächen können daher mit unterschiedlichen Mechanismen wachsen. Die Flächenspezifität der Anlagerung ist bei der Kristallisation von Quarz aus hydrothermalen Lösungen evident.

Atomar raue K-Flächen, wie z.B. die Basis $c(0001)$, können durch entsprechende Keimvorgabe zum Wachstum angeregt werden. Eine Aufräuhung von F-Flächen durch hohe Temperaturen und Übersättigungen wie bei der Kristallisation aus Schmelzen ist bei den Temperaturen der Lösungskristallisation nicht anzunehmen (/58/, /59/).

Die kristalline Perfektion von Quarz, speziell die Versetzungsdichte, läßt sich bei der Zucht durch die Keimvorgabe in weiten Grenzen variieren. Bei Zucht auf der F-Fläche $z(01\bar{1}1)$ ergibt sich in versetzungsfreien Kristallen keine abweichende Verschiebungsgeschwindigkeit gegenüber versetzungsreichen Kristallen /61/. Wachstum mit dominierendem BCF-Mechanismus kann daher ausgeschlossen werden. Jedoch läßt sich hier keine scharfe Abgrenzung treffen. Die Anwendung mikrotopographischer Methoden auf Kristall-Wachstumsflächen ist eine gebräuchliche Methode zur Beurteilung des inneren Fehlergefüges. Dieses Verfahren wurde auch bei den F-Flächen des Quarzes oft angewandt, um die Ausstoßpunkte von Versetzungen, Vizinalien und makroskopische Fazettierungen zu studieren (s. z. B. Sunagawa /62/, Hosaka /63/). Die Frage, ob es sich um bloße Modulationen glatter F-Flächen oder wirksame Keimzentren handelt, ist für Quarz und allgemein für hydrothermal gewachsene Silikate noch offen (/58/, /59/). Selbst auf der atomar rauhen K-Fläche des Quarzes c zeigen sich Wachstums-spiralen, obwohl hier mit Sicherheit ein BCF-Wachstumsmechanismus auszuschließen ist.

Wenn die Beobachtung von Kuznetsov zutrifft, daß die F-Flächen des Quarzes im Unterschied zur Basis $c(0001)$ eine minimale Übersättigung $\Delta s_{\text{krit}} \propto \Delta T_{\text{krit}}$ benötigen, um zu wachsen /38/, wäre dies ein starkes Indiz für zweidimensionale Keimbildung.

Mit der Anwesenheit von Fremdstoffen ändern sich die dargestellten Zusammenhänge ihrer Relation nach, und es treten neue Phänomene auf. So sind die K-Flächen mit ihren freien Bindungen im allgemeinen aktiver bei der Adsorption von Fremdstoffen und können sogar trachtbestimmend werden.

Die flächenspezifische Adsorption und Vergiftung hat daher entscheidenden Einfluß auf die relativen Verschiebungsgeschwindigkeiten der Kristallflächen und damit auf die Wachstumsform. Bei der Kristallisation von Quarz überwiegt der Einfluß des chemischen Milieus gegenüber dem der anderen Wachstumsparameter (p, T, ΔT). Tabelle 4 zeigt relative Verschiebungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Art des Mineralisators, der meist wesentlichen Verunreinigung. Bemerkenswert ist die starke Verringerung des Prismenwachstums bei CO_3^{2-} -haltigen Mineralisatoren, und die geringen Wachstumsgeschwindigkeiten der Rhomboeder mit NH_4F , NaCl und KCl als Mineralisatoren. Bei Zucht mit NaCl und KCl als Mineralisatoren besitzt das positive Rhomboeder r eine höhere Verschiebungsgeschwindigkeit als das negative Rhomboeder z.

Die Zuchtversuche mit NH_4F als Mineralisator zeigen eine drastische Verlangsamung des Wachstums, wenn Fe_2O_3 zugesetzt wird (s. Tabelle 2(b)).

Tabelle 4: Relative Verschiebungsgeschwindigkeiten $\text{VG}(\text{hkl})$ in Abhängigkeit vom chemischen Milieu und Zuchtbedingungen.

Probe ¹⁾ oder Literaturzitat	chemisches Milieu: Mineralis., Dotierung	Zuchtbedingungen: $T_{\text{Krist.}}$, p, ΔT	Relative $\text{VG}(\text{hkl})$ ²⁾					
			c	+X	-X	z	r	m
QH-AF-9	3.2m NH_4F , Fe_2O_3	405°C, 1.75kbar, 7°C	100	50	20	5	4	5
Q-656	0.5m K_2CO_3 , Fe, LiNO_3 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	360°C, 1.5kbar, -	100	-	-	19	12 ³⁾	1
QH-KC-1	1m K_2CO_3	410°C, 1.85kbar, 20°C	100	42	36	-	-	-
Q-643	Na_2CO_3 , Li-Salz	- , - , -	100	77	56	-	-	-
Bechmann /79/	1.7m Na_2CO_3	- , - , -	100	-	-	52	6	=0
Laudise /80/	2m Na_2CO_3	353°C, 0.5kbar, 7°C	100	-	-	54	8	=0
Laudise /80/	NaOH	400°C, 2kbar, -	100	-	-	56	14	7
Borissov /81/	0.88m NaOH, 0.5g/l LiOH	350°C, 1.2kbar, 20°C	100	67	20	-	-	-
Hosaka /42/	H_2O rein	445°C, 1.6kbar, 25°C	100	12	5	1.5	1	-
Hosaka /41/	0.58m NaCl	440°C, 1.45kbar, 25°C	100	7	2.5	0.5	2	-
Hosaka /82/	0.75m KCl	440°C, 1.45kbar, 25°C	100	4	-	0.5	2.5	-

Erläuterungen:

1) Angaben zu einzelnen Kristallen aus der geometrischen Analyse der Wachstumssektorengrenzen

2) Zur Indizierung der Flächensymbole siehe Tabelle 5

3) Mittelwert, da die Verschiebungsgeschwindigkeit stark schwankt

Beim Zusatz von $1g/1\text{ LiF}$ zur Qualitätssteigerung wird keine signifikante Verlangsamung festgestellt. Im Extremfall hoher Verunreinigungskonzentrationen in der Wachstumslösung kann das Quarzwachstum vollständig zum Erliegen kommen, wie für schrittweise erhöhten Zusatz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gezeigt wurde /64/. Entsprechendes gilt bei Zusatz von Cr /77/ und Ti /22/.

Aus der Wachstumsbehinderung durch Fremdstoffe resultiert bei höheren Übersättigungen oft eine Instabilität der Wachstumsfront wie dendritisches Wachstum.

Gesicherte Kenntnisse über die atomaren Prozesse, die bei der flächenspezifischen Adsorption unter hydrothermalen Bedingungen ablaufen, oder über quantitative Bedeckungsgrade fehlen. Ein eindrucksvoller indirekter Hinweis ist die unterschiedliche Benetzbarkeit der Quarzflächen gegenüber alkalischen Hydrothermallösungen. Beim Abkühlen der Lösungen mit Na- oder K- haltigem Mineralisator fallen die entsprechenden Silikate aus und benetzen die Kristallflächen in charakteristischer Weise (s. Bild 8). Die Rhomboederflächen r und z sind vollkommen benetzt, während die Wasserglas-Tropfen auf den Prismen (Randwinkel $\approx 90^\circ$) geringe Benetzbarkeit anzeigen.

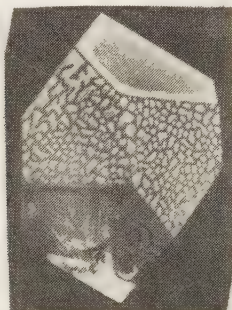


Bild 8.
Idiomorpher Quarzkristall,
gezüchtet auf Kugelkeim in
 Na_2CO_3 -Lösung. Unterschied-
liche Benetzbarkeiten von
Rhomboederflächen und Prisma
nach /56/. Kristallhöhe: 20mm.

Verunreinigungen spielen eine große Rolle bei der Ausbildung der Mikro-Morphologie der Quarz-Wachstumsflächen. Die Mikro-Morphologie stellt eine sensible Abbildung der Wachstumsbedingungen und des inneren Fehlergefüges dar. Das chemische Milieu der Wachstumslösung beeinflusst die Mikro-Morphologie einer

bestimmten Wachstumsfläche in charakteristischer Weise (Wachstumsspiralen, Vizinalien, Fazettierung). So vergleicht Sunagawa /62/ die Oberflächenstrukturen von natürlichen Quarzen mit denen von Zuchtquarzen aus alkalischen Lösungen. Hosaka und Taki /63/ untersuchen die Rhomboederflächen von Zuchtquarzen aus Lösungen mit NaCl- und KCl- Zusätzen. Die Wachstumsflächen von Zuchtquarzen aus NH_4F - Lösungen wurden an unserem Institut von Giese /65/ untersucht und genutzt, um unabhängig von chemischen Analysen die Herkunft des industriellen Zucht-Amethysten Q-656 aus K- haltiger Lösung (Zuchtverfahren gemäß /47/) nachzuweisen.

Von allen F- Flächen des Quarzes reagiert das Prisma am empfindlichsten mit Fazettierung auf das Wachstumsmilieu. Horizontale Streifungen (parallel zur Rhomboederkante) sind bei natürlichen Quarzen häufig und treten bei der Synthese in reinem Wasser (/42/, /76/) mit NaCl und KCl als Mineralisator /63/, aber nicht in alkalischen Lösungen mit Na- oder K- haltigen Mineralisatoren auf (/62/, /76/). In unseren Zuchtlösungen mit NH_4F -Mineralisator sind die horizontalen Streifungen sehr ausgeprägt. Nach Flörke /66/ löst sich das Prisma bei Zucht mit CsOH als Mineralisator in vertikale Flächenelemente parallel zur optischen Achse auf, wodurch Kristalle mit kreisrundem Querschnitt senkrecht zur c-Achse entstehen.

Die makroskopische Vergrößerung ist besonders ausgeprägt für die K- und S- Flächen des Quarzes, da das Wachstum hier nicht über zweidimensionale Flächenkeime und schichtweisen Aufbau erfolgt. Die schnell wachsenden Flächen $c(0001)$, $+X(\bar{2}110)$, $-X(2\bar{1}\bar{1}0)$ und $\xi(\bar{2}112)$ verdanken ihre Existenz der Art der Keimvorgabe, wie sie z.B. für die Schwingquarzzucht üblich ist: $c(0001)$ Keim entlang $[10\bar{1}0]$ erstreckt (s. Bild 13). Bei Zucht mit Na- haltigen Mineralisatoren ist die $+X$ -Wachstumsfläche gefurcht. Die langsamer wachsende $-X$ -Fläche ist glatt aber leicht gebogen. Die Basis c wächst über Wachstumshügel von charakteristischer Form ("cobbles" = Pflastersteine) und entwickelt so zelluläres Wachstum (Bild 9(a)). Mit K- haltigen Mineralisatoren sind die Wachstumshügel kleiner, so daß ein

säulenartiges Zellenwachstum entsteht. Bei Zucht in NH_4F bedeckt sich die Basis mit trigonalen Pyramiden $\xi(\bar{2}112)$ (Bild 9(b)).

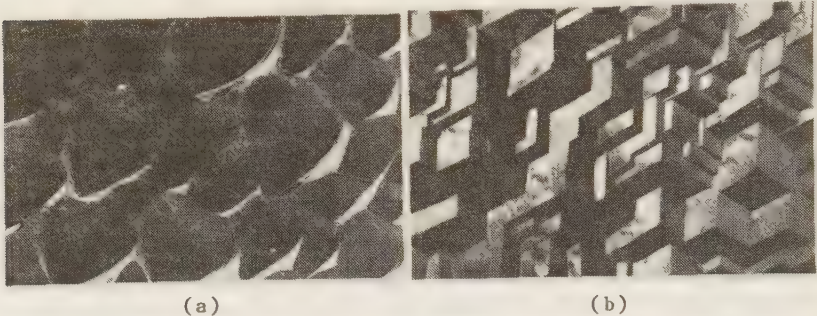


Bild 9. (a) Wachstumshügel ("cobbles") auf der Basis $c(0001)$ des in Na_2CO_3 gezüchteten Kristalls Q-643. Lange Bildkante: $\text{LBK}=21.0\text{mm}$.
(b) Trigonale Wachstumspyramiden $\xi(\bar{2}112)$ auf der Basisfläche von QH-AF-9 (Zucht in NH_4F). $\text{LBK}=8.5\text{mm}$.

Die Kinetik der Quarzwachstums ist in verschiedene Einzelschritte unterteilbar:

- (a) Auflösung des Nährmittels und Bildung solvatisierter Transportkomplexe mit dem Mineralisator.
- (b) Konvektiver Transport der Assoziate zum Kristall.
- (c) Materialtransport durch die Grenzschicht zur Phasengrenze durch Diffusion und Konvektion.
- (d) Aufbrechen der Assoziate, Adsorption der Bausteine an der Oberfläche, Desorption und Rückdiffusion von Wasser- und Mineralisator-Molekülen.
- (e) Oberflächendiffusion der Bausteine zu energetisch günstigen Anlagerungsplätzen.
- (f) Einbau in die Struktur, Wegführen der Kristallisationswärme.

Wie auf Seite 23 näher erläutert, sind bei der Quarzzucht die äußeren Auflösungs- (a) und Transportvorgänge (b) nur in Ausnahmefällen geschwindigkeitsbegrenzend.

Zwischen Diffusionsprozessen und Grenzflächenvorgängen bildet sich ein stationäres Gleichgewicht aus. Unter Bedingungen hoher Übersättigung oder selektiver Vergiftung von Grenzflächenprozessen dominieren die Diffusionsprozesse sehr stark. Dann können auch die F-Flächen instabil werden. An Ecken und Kanten wird mehr Material durch Diffusion herantransportiert. Wenn die Oberflächendiffusion nicht mehr schnell genug ist, die geringere Übersättigung in der Flächenmitte auszugleichen, kommt es zu skeletalem und später dendritischem Wachstum.

Die zelluläre Struktur der Basis wandelt sich unter den genannten Wachstumsbedingungen. Mit zunehmender Übersättigung (hoher Wachstumsgeschwindigkeit) und zunehmender Fremdstoffkonzentration geht der Zusammenhalt der einzelnen Zellen verloren. Es entwickelt sich dendritisches Wachstum mit Hohlkanälen, die mit Mutterphase gefüllt sind (/46/, /64/). Der Zuchtquarz QH-AF-25 zeigt, daß sich die Hohlkanäle erst in einem gewissen Abstand vom Keim ausbilden (hier 3mm). Die Entstehung der Hohlkanäle wird auf Seite 60 diskutiert. Die morphologische Entwicklung von planarem über zellulärem zu dendritischem Wachstum wird beim Kristallwachstum allgemein beobachtet, wenn Diffusionsprozesse dominieren (/53/, /67/).

Über die Art und Dynamik der atomaren Grenzflächenprozesse (d)-(f) besteht noch vollkommene Unklarheit, da man die Realstruktur der Quarzoberfläche nicht kennt. Wenn man das Problem der Fremdstoffadsorption einmal beiseite läßt, sind unter hydrothermalen Bedingungen die Oberflächensauerstoffe des Kristalls sicherlich mit H^+ abgesättigt. Die Anlagerung der gelösten SiO_2 -Komplexe erfolgt unter Abspaltung von Wasser. Nach Kuznetsov /38/ folgt auf die Si-OH -Bindungen an der Oberfläche eine polymolekulare Schicht mit physikalisch adsorbierten H_2O -Molekülen. Diese "quasikristalline" Schicht soll mit den gelösten Komplexen in Wechselwirkung treten.

Im folgenden sollen die treibenden Kräfte für die Wachstumsprozesse und die Instabilität der Phasengrenze diskutiert werden. Die Kristallisation von Quarz ist als Wachstum aus einer übersättigten Lösung anzusehen, wobei die Löslichkeit

selbst unter den extremen hydrothermalen Bedingungen (p , T) bei der Zucht gering ist (max. 5Gew% mit Mineralisator).

Bild 10 zeigt das Konzentrations/Temperatur -Diagramm mit der Löslichkeitskurve im Schema. Wenn keine strukturellen Umlagerungen am gelösten Komplex auftreten, folgt die Kurve für die Gleichgewichtskonzentration der gesättigten Lösung der Van't Hoff Relation /46/: $d(\ln C_s)/dT = \Delta E/RT^2$ bei $V=\text{konst.}$

Spontane homogene Keimbildung tritt erst bei größeren Unterschreitungen jenseits des Ostwald-Miers Bereiches auf. In diesem Bereich ist nur heterogene Keimbildung und das gewünschte störungsfreie Weiterwachsen eines vorgegebenen Keims möglich. Der Kristall wächst aus der Mutterphase, die durch Konvektion als vollständig durchmischt angenommen wird. Die Übersättigung der Mutterphase ΔC_{ges} resultiert aus dem Temperaturunterschied zur unteren heißeren Nährmittelkammer im Autoklaven. Durch Auflösung des Nährmittels wird für die nahezu isothermale Kammer die Gleichgewichtskonzentration $C_s(T_u)$ erreicht und für die Mutterphase (auch als $C(\infty)$ bezeichnet) eingestellt: $\Delta C_{\text{ges}} = C_s(T_u) - C_s(T_0)$.

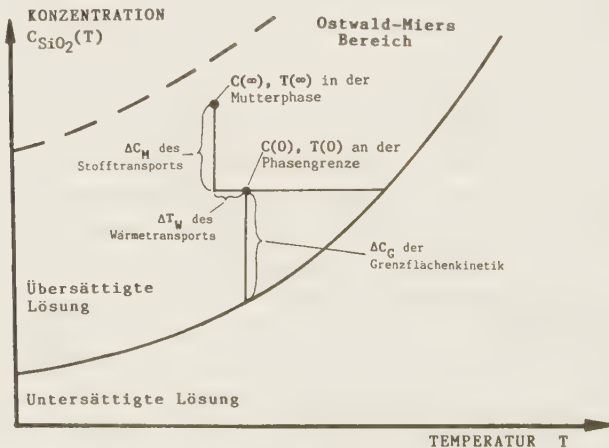


Bild 10. Diagramm mit der Gleichgewichtskonzentration für die gesättigte Lösung $C_s(T)$, sowie den C , T -Werten in der Mutterphase $C(\infty)$, $T(\infty)$ und an der Phasengrenze $C(x=0)$, $T(x=0)$. Zur Diskussion der treibenden Kräfte für Transport- und Grenzflächenprozesse siehe Text (vgl. /57/).

Die gesamte Übersättigung kann aufgespalten werden /68/:

$$\Delta C_{\text{ges}} = \Delta C_G + \Delta C_M + \Delta C(\Delta T_W) + \Delta C_G$$

Der letzte Term ΔC_G rührt von der Oberflächenspannung her und ist für makroskopisches Kristallwachstum vernachlässigbar. Wenn in der übersättigten Mutterphase die Bedingungen $C(\infty)$, $T(\infty)$ herrschen und an der Phasengrenze $C(0)$, $T(0)$, so steht für die Grenzflächenkinetik ΔC_G und für den Materialtransport ΔC_M als treibende Kraft zur Verfügung. Für das Wegführen der Kristallisationswärme in die kältere Mutterphase ist ΔT_W verantwortlich (s. dazu Bild 10). Dieser Term ist kleiner als die beiden anderen, wie später begründet wird.

Unter den Nichtgleichgewichtsbedingungen von stationärem aber endlichem Wachstum $VG \neq 0$ bilden sich in der Grenzschicht Profile wie in Bild 11 aus. Wegen der Reinheit des Quarzes ist die Verunreinigungs-Segregation $C_{\text{imp}}(x)$ sehr ausgeprägt und der effektive Verteilungskoeffizient $k_{\text{eff}} \ll 1$.

Die quantitative Behandlung ist dann einfach, wenn angenommen wird, daß Material- und Wärmetransport in der Grenzschicht rein diffusiv ohne Konvektionseinfluß verlaufen ("stagnant film" - Modell). Dies ist jedoch nur in speziellen Fällen gültig, wie die detaillierte Diskussionen von Wilcox /68/ und Rosenberger /69/, /70/ zeigen. Bei der Quarzzucht ist das Modell einer diffusionsbestimmten Grenzschicht eine gute Näherung, da niedrige Wachstumsgeschwindigkeiten und eine geringe SiO_2 -Konzentration in der Lösung realisiert sind. Die Konvektion durch die Dichteänderungen in der Grenzschicht ist vernachlässigbar, und wegen dem niedrigen Gewichtsanteil an Gelöstem fällt der advective Term weg. Der Massenfluß n_{SiO_2} folgt dem Fickschen-Gesetz (C_{SiO_2} ist hier Gewichtsanteil):

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{\rho(x) \cdot D_{\text{SiO}_2}}{1 - C_{\text{SiO}_2}(x)} \cdot \frac{dC_{\text{SiO}_2}(x)}{dx} \approx \rho \cdot D_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{dC_{\text{SiO}_2}(x)}{dx}$$

Ein Einfluß der erzwungenen Konvektion durch die laminare Strömung im Autoklaven ist nicht auszuschließen. Die Homogenität von Wachstumsgeschwindigkeit und Kristall-Morphologie in

der gesamten Kristallisationskammer bei der industriellen Synthese /71/ spricht für dominierende Diffusion. Die Dicke der Diffusions-Grenzschicht d ist eine Funktion des betreffenden Diffusionskoeffizienten D . Infolge des größeren thermischen Diffusionskoeffizienten $D_T \gg D_{SiO_2}$ (typische Werte für wässrige Lösungen: $D_T \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{SiO_2} \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) ist die Dicke der thermischen Grenzschicht viel größer (s. Bild 11), da /69/: $d_T/d_{SiO_2} = (D_T/D_{SiO_2})^n$ mit $n=(1/3 - 1)$, hier $n \approx 1$. Aus diesem Grunde ist der Massentransport der kritische Prozeß, die Wärmeabfuhr wirkt nicht begrenzend. Es ist daher angebracht, das Problem unter dem Gesichtspunkt der konstitutionellen Übersättigung anstelle der konstitutionellen Unterkühlung anzugehen. Die Übersättigung in der Konzentrations-Grenzschicht nimmt mit dem Abstand von der Phasengrenze zu. Dies ist die Ursache für die Instabilität der Wachstumsfront, weil jede Störung in ein Gebiet höherer Übersättigung

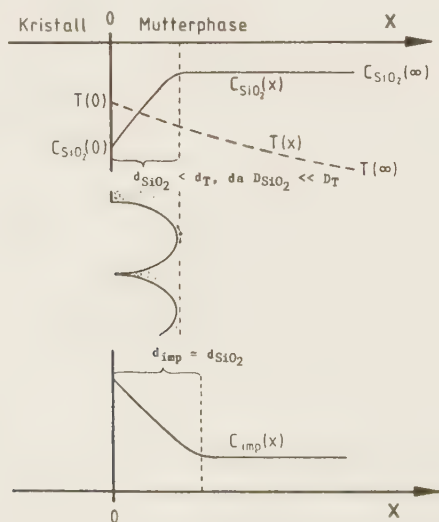


Bild 11. Profile in der Grenzschicht Kristall/Mutterphase bei dominierender Diffusion und stationärem Wachstum (Phasengrenze bei $x=0$, $C_{imp}(x)$ ohne Fremdstoffadsorption). Verunreinigungs-Segregation bei vergrößerter Wachstumsfläche

gelangt. Die treibende Kraft ist der Konzentrationsgradient $dC_{SiO_2}(x)/dx \neq 0$ in der Grenzschrift. Die Höhe der Wachstumshügel auf der Basis c(0001) ist daher von der Größenordnung der Grenzschrift, die bei hydrothermalen Bedingungen typischerweise einige Millimeter dick ist /67/.

Die Situation der konstitutionellen Unterkühlung bei der Schmelzzucht ist grundlegend verschieden. Da der Kristall in die heißere Schmelze wächst, ist für eine konstitutionelle Unterkühlung in der Grenzschrift eine Schmelzpunkterniedrigung durch Verunreinigungs-Segregation und ein flacher Temperaturgradient notwendig /46/. Unter diesen Bedingungen kommt es in Metallen zur Vergrößerung. Beim Lösungswachstum bleiben die F-Flächen durch ihren Wachstumsmechanismus in der Regel glatt, obwohl konstitutionelle Übersättigung mit der kälteren übersättigten Mutterphase immer gegeben ist. Dies erklärt, warum beim Quarz nur die schnell wachsenden K- und S-Flächen von der makroskopischen Vergrößerung betroffen sind. Bei der Lösungszucht reagiert die Phasengrenze daher empfindlicher auf Konzentrations-Fluktuationen, bei der Schmelzzucht auf Temperatur-Fluktuationen.

Neuerdings können in lichtdurchlässigen Wachstumsgefäßen die Linien gleicher Konzentration und die Konzentrationsgradienten in der Grenzschrift wachsender Kristalle durch Interferometrie mit kohärentem Laserlicht direkt sichtbar gemacht werden /72/.

Außer der hydrothermalen Löslichkeit setzt der strukturelle Einbau von Verunreinigungen voraus, daß die Aufnahmefähigkeit der Quarzstruktur gegeben ist und die kinetischen Prozesse bei der Anlagerung dies erlauben. Die Flächenspezifität der Grenzflächenprozesse führt zu unterschiedlichen Verunreinigungsgehalten der betreffenden Wachstumssektoren (formal durch $k_{eff}(hkl)$ beschrieben). Der effektive Verteilungskoeffizient ist weiter abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit, der Kristallisationstemperatur, der Übersättigung und dem Wachstumsmechanismus. Die theoretischen Konzepte sind wenig entwickelt (/75/, /78/).

Die drastische Zunahme des H^+ -Einbaus in Quarz mit steigender Wachstumsgeschwindigkeit ist lange bekannt. Für den Al-Einbau wird für die K-Fläche $c(0001)$ eine Erhöhung mit der Wachstumsgeschwindigkeit gemessen /73/. Für die F-Fläche $z(01\bar{1}1)$ wird oberhalb einer Kristallisationstemperatur von $400^\circ C$ eine Zunahme des strukturellen Al- Einbaus mit der Wachstumsgeschwindigkeit gemessen, unterhalb $400^\circ C$ kehrt sich die Abhängigkeit um (/74/, /77/).

Der Einbau eines Ions kann durch die Anwesenheit eines anderen stark beeinflußt werden. Die Verringerung des H^+ - Verteilungskoeffizienten durch Li^+ wird zur Qualitätssteigerung in der industriellen Synthese ausgiebig genutzt. Der substitutive Einbau von $Al^{3+}(S)$ und $Fe^{3+}(S)$ auf Silizium- Plätzen wird durch die Anwesenheit der ladungskompensierenden Alkalien gefördert. Die Dotierung mit $Co^{2+}(I_4)$ auf Interstitien mit tetraedrischer Koordination /29/ wird durch Zusetzen von Aluminium zur Zuchtlösung gesteigert /35/.

Ein weiteres Beispiel für die komplexen Wechselwirkungen zwischen Lösungsgenossen ist der gekoppelte Einbau als $Al..O^-P$ -Defekt (s. S. 15). Die P- Fremdstoffionen sind als Folge wachstumskinetischer Prozesse mit Al- Ionen koordiniert. Eventuell liegt schon ein gemeinsamer hydrothermaler Transportkomplex vor.

Da Kenntnisse über die atomaren Anlagerungs-Prozesse bei solchen gegenseitigen Abhängigkeiten fehlen, ist man auf den empirischen Zugang über definierte Zuchtbedingungen mit anschließenden, nach Wachstumssektoren aufgelösten Analysen angewiesen.

4. AUFSTELLUNG UND MORPHOLOGIE VON QUARZ, WACHSTUMSSEKTOREN

Zur Indizierung hexagonaler und trigonaler Kristallstrukturen werden verschiedene Methoden angewandt. Als 3-Achsensysteme sind das rhomboedrische, das schiefhexagonale und das orthohexagonale Achsensystem gebräuchlich. Das hexagonale 4-Achsensystem beruht auf 4 Indizes. Die genannten Achsensysteme und ihre spezifischen Vorzüge werden von Nicholas /83/ im Detail diskutiert. In dieser Arbeit wird das hexagonale 4-Achsensystem (a_1, a_2, a_3, c) verwendet, da es den Vorteil bietet, daß symmetrisch äquivalente Richtungen und Flächen mit äquivalenten (permutierten) Indizes belegt werden. Die Basis folgt der Gittersymmetrie. Zusätzlich wird für Richtungen $[uvw]$ gefordert: $u+v+t=0$ und für Flächen (hkl) : $h+k+i=0$.

Die Literatur über Zucht und Charakterisierung industrieller Zuchtquarze verwendet fast ausnahmslos ein kartesisches Koordinatensystem (X,Y,Z). Sie kommt damit den Anwendern entgegen, da für die Beschreibung kristallphysikalischer Eigenschaften (Piezoeffekt) allgemein das kartesische Koordinatensystem verwendet wird. Auf die Beziehung zum hexagonalen 4-Achsensystem wird später eingegangen.

Eine weitere Quelle von verbreiteten Fehlern und Mißverständnissen ist in der Enantiomorphie des Tiefquarzes begründet. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Händigkeit von Tiefquarz zu definieren (morphologisch, strukturell, optisch). Die Händigkeit des Koordinatensystems kann beibehalten werden oder der des Kristalls angepaßt werden.

In dieser Arbeit muß die Flächenspezifität des Wachstums mit dem strukturellen Einbau auf kristallographisch definierten Positionen verknüpft werden. Aus diesem Grunde wird die Aufstellung gemäß den von Donnay, Le Page /84/ vorgeschlagenen Konventionen vorgenommen. Bild 12 zeigt Tiefquarz, aufgestellt im hexagonalen 4-Achsensystem. Enantiomorphe Kristalle sind gemäß den folgenden Konventionen gegenübergestellt.

- (1) Die zweizähligen, polaren a-Achsen stechen aus den Kanten der Prismenflächen aus. Die c-Achse verläuft parallel zur dreizähligen Achse.
- (2) Durch die Lage der Flächen $s(2\bar{1}1)$ und $\chi(6\bar{1}\bar{5}1)$ wird die morphologische Händigkeit nach Weiß festgelegt. Morphologischer Rechtsquarz entspricht dem strukturellen Linksquarz (Raumgruppe $P3_221$).
- (3) Die positiven Richtungen der zweizähligen a-Achsen weisen zu den Prismenkanten, die von s und χ geschnitten werden. Durch den piezoelektrischen Effekt wird in $(+\vec{a})$ -Richtung eine positive Ladung bei Zug erzeugt.
- (4) Die Aufstellungskonvention nach Donnay, Le Page besagt, daß die Händigkeit des Koordinatensystems gemäß der strukturellen Händigkeit des Tiefquarzes gewählt wird. Ein struktureller Rechtsquarz (morphologischer Linksquarz) wird also in einem Rechts-Koordinatensystem aufgestellt.

Der entscheidende Vorteil dieser Konvention ist, daß kristallographisch äquivalente Flächen unabhängig von der Händigkeit mit gleichen Indizes versehen werden. Das positive Rhomboeder $r(10\bar{1}1)$, das gegenüber dem negativen Rhomboeder $z(01\bar{1}1)$ den größeren Strukturfaktor und fast immer eine niedrigere Verschiebungsgeschwindigkeit besitzt, wird daher immer durch die genannten Indizes symbolisiert ("r(+)-Aufstellung"). Da die Händigkeit des Koordinatensystems der des Kristalls angepaßt wird, wird der Tiefquarz durch einen einzigen Satz von Atomkoordinaten und kristallphysikalischen Materialkonstanten beschrieben.

Im kartesischen Koordinatensystem ist $\vec{Z} \uparrow\uparrow \vec{c}$ und $+\vec{a} \uparrow\uparrow -\vec{X}$ (s. Bild 13). Diese Zuordnung der langsamer wachsenden Richtung $-\vec{X}$ wird in der Literatur oft falsch vorgenommen. Die genannte Zuordnung kann oft durch trapezoedrische Streifungen in den Ecken der Prismenflächen von Zuchtbarren bestätigt werden. Außerdem kann aus der Lage des Trapezoeders die Händigkeit bestimmt werden. In Tabelle 5 sind die wichtigsten

Tabelle 5. Flächensymbole und Indizierung morphologisch bedeutsamer Kristallflächen von Quarz.

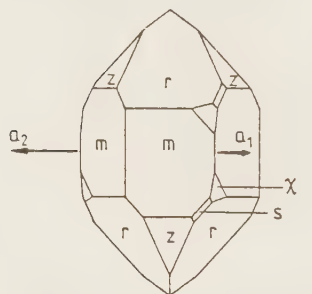
Basispinakoid	c:= {0001}; c-Schnitt, Z-Platte
Hexagonales Prisma	m:= {10 $\bar{1}$ 0}; m-Schnitt, Y-Platte
Positives (großes) Rhomboeder	r:= {10 $\bar{1}$ 1}
Negatives (kleines) Rhomboeder	z:= {01 $\bar{1}$ 1}
Trigonales Prisma	-X= +a:= {2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0}; a-Schnitt, X-Platte +X= -a:= {2 $\bar{1}$ 10};
Trigonale Dipyramide	ξ := {2 $\bar{1}$ 12}
Trigonale Dipyramide	s:= {2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1}
Trigonales Trapezoeder	χ := {6 $\bar{1}$ 31}

morphologischen Flächen von Quarz mit ihren Indizes und Flächensymbolen aufgelistet. Die den verschiedenen Flächenformen zugehörigen Wachstumssektoren werden im Text in eckige Klammern gesetzt, z.B.: <c>.

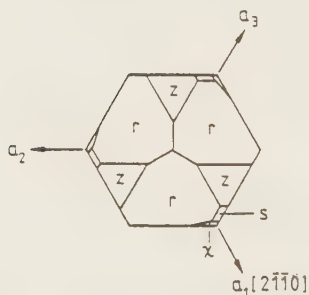
Auch in der Schwingquarzindustrie hat es sich eingebürgert, die Händigkeit des kartesischen Koordinatensystems der morphologischen Händigkeit des Zuchtquarzes anzupassen. Der Vorteil ist, daß die für die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz wichtigen Schnittwinkel einfacher aus der äußeren Morphologie festzulegen sind und die Vorzeichen der piezoelektrischen Konstanten fest sind. Jedoch wird hier umgekehrt der morphologische Rechtsquarz im Rechts-Koordinatensystem aufgestellt /85/.

Die ausführliche theoretische Behandlung der Kristallisations-Kinetik in Kap. 3.3. hat die Flächenspezifität der Grenzflächenprozesse betont. So können unterschiedliche Kristallflächen desselben Kristalls nach verschiedenen Mechanismen wachsen. Sowohl die Anlagerung arteigener Bausteine als auch Einbau und Einschluß von Verunreinigungen sind prinzipiell als Funktion der betreffenden Wachstumsfläche zu diskutieren. Im Dreidimensionalen resultiert daraus eine Anordnung von Wachstumssektoren, die sich hinsichtlich Art, Menge und Verteilung der Kristallbaufehler unterscheiden.

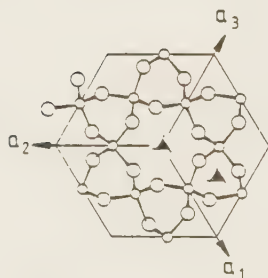
MORPHOLOGISCHER RECHTSQUARZ
STRUKTURELLER LINKSQUARZ ($P3_221$)



Seitenansicht

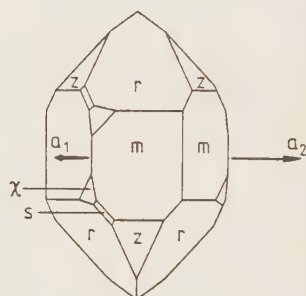


Kopfbild

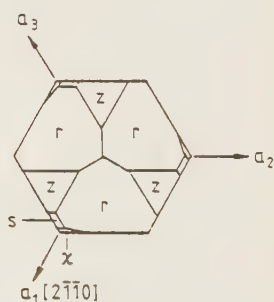


Projektion der Struktur
auf (0001)

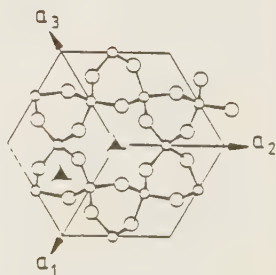
MORPHOLOGISCHER LINKSQUARZ
STRUKTURELLER RECHTSQUARZ ($P3_121$)



Seitenansicht



Kopfbild



Projektion der Struktur
auf (0001)

Spiegelebene

Bild 12. Aufstellung von Tiefquarz gemäß den im Text genannten Konventionen. Die Gegenüberstellung der enantiomorphen Individuen ist so gewählt, daß eine Spiegelebene senkrecht zu den zweizähligen a_2 -Achsen zwischen den beiden Kristallen als Pseudo-Symmetrieelement deutlich wird.

Für kristallphysikalische Messungen ausreichendes Material aus bestimmten Sektoren wird durch geeignete Vorgabe der Form und Orientierung der Flächenkeime erhalten.

Im Anfangsstadium des Wachstums ist der Kristall, bedingt durch die Art der Keimvorgabe meist weit von der Gleichgewichtsform entfernt. Dadurch kommt es zum Auswachsen und Verschwinden der Kristallflächen mit hoher Verschiebungsgeschwindigkeit, wie z.B. der K-Flächen c, $\pm X$, die von den langsam wachsenden F-Flächen m, r, z verdrängt werden (s. Bild 14(f)). Verbunden damit tritt ein Abknicken der sonst geradlinig verlaufenden Wachstumsektorengrenzen auf. In der Natur ist Anlagerung an die schnell wachsenden Flächen zu beobachten, wenn durch Brüche entsprechende Keimsituationen geschaffen werden.

Bei der orientierten Präparation mit der in Kap. 2. beschriebenen Apparatur erhält man je nach Wahl der Schnittlage teilweise komplizierte Anordnungen von Wachstumssektoren. Wenn sich die Keimvorgabe wiederholt und die relativen Verschiebungsgeschwindigkeiten bekannt sind, läßt sich die Anordnung der Sektoren aus der äußeren Morphologie bestimmen. Hier leistet das Computerprogramm KBPLOT Hilfestellung, da es die Darstellung der äußeren Morphologie in beliebiger Perspektive gestattet. Das Verfahren ist für natürliche Kristalle ungeeignet, da die relativen Verschiebungsgeschwindigkeiten äquivalenter Kristallflächen bedingt durch Unregelmäßigkeiten des Milieus meist unterschiedlich sind und zeitlich variieren. Bei der Zucht unter konstanten Bedingungen bleiben die Verschiebungsgeschwindigkeiten fest. Zum Hauptproblem wird hier das Auswachsen von Kristallflächen.

Die Anordnung der Wachstumssektoren in einem bestimmten Schnitt muß daher oft empirisch bestimmt werden. Falls die Kristalle mit Al oder Fe dotiert wurden, bedingen die unterschiedlichen Verunreinigungskonzentrationen der Sektoren eine unterschiedliche Strahlungsverfärbung. Durch Bestrahlen mit ionisierender Strahlung liegen die Rauchquarz- und Amethyst-Farbzentren in unterschiedlichen Konzentrationen vor.

Der strukturelle Einbau von Verunreinigungen bewirkt eine Veränderung der Zelldimensionen. Die damit verbundenen Netzebenen -Verzerrungen und -Verkippungen sind sehr sensibel mit der Röntgentopographie nachweisbar. Die Röntgentopographie erlaubt es, Verunreinigungs-Imhomogenitäten bis hinunter zu $\Delta d/d=10^{-6}$ nachzuweisen. Der kinematische Kontrast der Wachstumssektorengrenzen resultiert aus der Anpassungsverzerrung von Sektoren mit unterschiedlichen Verunreinigungsgehalten. Während des Wachstums entstandene Versetzungen verlaufen geradlinig und beim Quarz innerhalb eines Winkels von etwa 15° senkrecht zur Wachstumsfront des betreffenden Sektors. Der Grund ist die Minimierung der in einer Versetzung gespeicherten elastischen Energie, hier der Versetzungslänge (Klapper /86/). Beim Eintreten in einen anderen Sektor und bei der

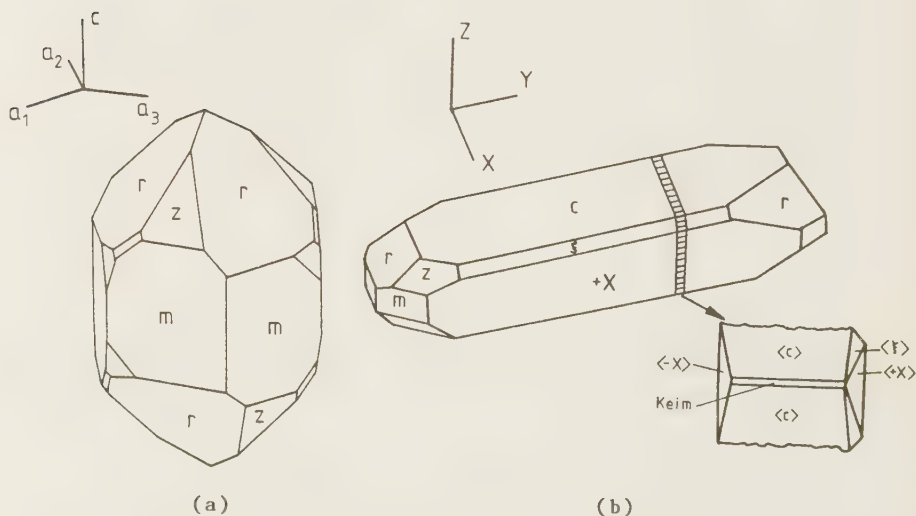


Bild 13. Morphologischer Rechtsquarz, Morphologien von natürlichem und synthetischem Quarz in der Gegenüberstellung. Die Kristalle sind in gleicher Perspektive gezeichnet.

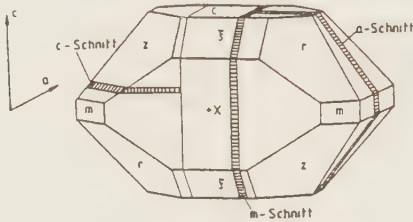
- (a) Natürlicher Quarz mit den prominenten Flächen m , r , z ; aufgestellt im hexagonalen 4-Achsensystem.
- (b) Synthetischer Quarz mit typischer Morphologie für die industrielle Schwingquarzzucht, aufgestellt im kartesischen (X,Y,Z) -System. Die Anordnung der Wachstumssektoren ist für eine Y -Platte $m(10\bar{1}0)$ gezeigt.

Übernahme aus dem Keim werden die Versetzungen daher in charakteristischer Weise "gebrochen" (Bild 14(h), Bild 15(e)). Durch den unterschiedlichen Verunreinigungseinbau sind die Sektoren auch im Dünnschliff zu erkennen. Der Kontrast an den Wachstumssektorengrenzen ist bei Dünnschliff-Dicken um $100\mu\text{m}$ ausgeprägter und besonders gut an senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Dünnschliffen zu beobachten (s. Bild 4(b)). Der maximale Kontrast bildet sich in Abhängigkeit von der Stellung des U-Tisches aus. Der Kontrast entsteht infolge der Symmetrieerniedrigung durch den Fremdstoffeinbau und ist daher flächenspezifisch. Auf die Entstehung des Phänomens wird an anderer Stelle näher eingegangen (s. Seite 88, Seite 117).

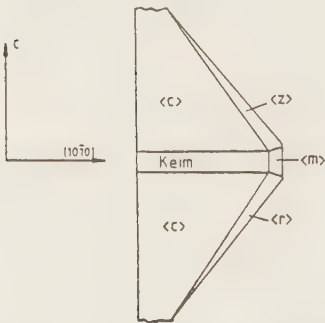
An einigen signifikanten Beispielen wird die Anordnung der Wachstumssektoren im Zusammenhang mit der äußeren Morphologie und der Keimvorgabe diskutiert. Die perspektivischen Zeichnungen der Kristalle wurden mit dem Computerprogramm KBPLOT vorgenommen. Den Zeichnungen mit der Anordnung der Sektoren in den Kristallschnitten sind die Fotos der Kristallplatten gegenübergestellt, auf denen die Wachstumssektoren röntgenteropographisch oder durch die unterschiedliche Strahlungsverfärbung kenntlich sind. Dieses Verfahren wird in der vorliegenden Arbeit durchgehend beibehalten. In Fällen, in denen Sektorengrenzen, Keimgrenzen und Kristallgrenzen nicht senkrecht zur Schnittzeichnung verlaufen, sind die Grenzen durch eine unterbrochene Linie neben der durchgezogenen gekennzeichnet.

In Bild 13(b) ist ein Zuchtquarz mit der für die industriellen Schwingquarzzucht typischen Morphologie gezeigt (Q-643). Hier werden meist Keime mit der Orientierung $c(0001)$ eingesetzt, wegen der hohen Verschiebungsgeschwindigkeit der Basis und der hohen Perfektion des Materials aus dem Basissektor $\langle 0001 \rangle$, das den geringsten Verunreinigungseinbau besitzt. Die Keime sind längs der Y-Achse $[10\bar{1}0]$ erstreckt. Je nach Ausdehnung des Keimes in X-Richtung unterscheidet man vom Querschnitt her Keimstangen ("Y-bar") und Platten ("Z-plate"). Die makroskopische Vergrößerung der schnell wachsenden Kristallflächen ist in den Zeichnungen nicht berücksichtigt.

Bild 14. Morphologie, Schnittlagen und Anordnung der Wachstumssektoren bei Zucht auf einem $c(0001)$ -Keim.



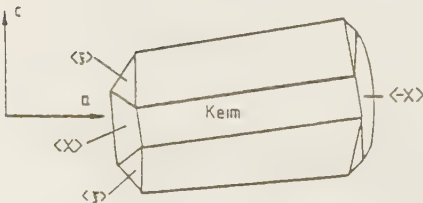
(a) Morphologie bei einem bestimmten Wachstumsstadium, gewählte Schnittlagen und Flächenbezeichnungen für einen morphologischen Rechtsquarz.



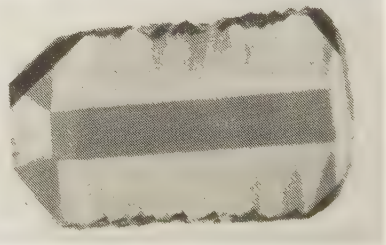
(b) QH-AF-13, Lage der Wachstumssektoren und der Keimplatte im $a(2110)$ -Schnitt (X-Platte).



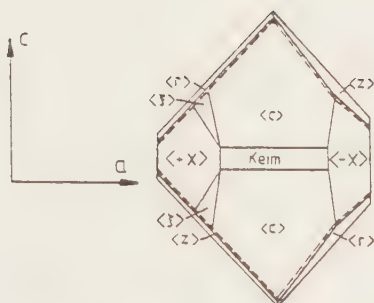
(c) QH-AF-13, bestrahlte X-Platte mit intensiv Amethyst-verfärbten Rhomboedersektoren. Kristallhöhe: 2.4cm.



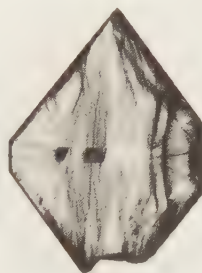
(d) QH-AF-9, Lage der Wachstumssektoren und der Keimplatte im $m(1010)$ -Schnitt (Y-Platte).



(e) QH-AF-9, bestrahlte Y-Platte. Der um 10° aus (0001) gekippte natürliche Keim ist rauchverfärbt. Farbinhomogenitäten durch Zonierungen und Vergrößerungen der Wachstumsfront. Kristallhöhe: 1.0cm.

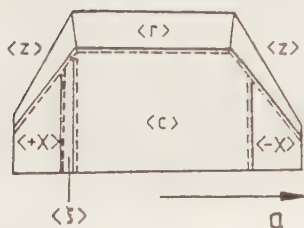


(f) QH-KC-1, Lage der Wachstumssektoren und der Keimplatte im $m(10\bar{1}0)$ -Schnitt (Y-Platte). Die schnell wachsenden Kristallflächen c , $+X$, $-X$, ξ werden von den Rhomboederflächen r und z verdrängt.



(g) QH-KC-1, bestrahlter und rauchverfärbter m -Schnitt. Kristallhöhe: 2.4cm.

(h) QH-KC-1, Röntgentopogramm des m -Schnitts. Abbildender Reflex ist $(10\bar{1}0)$, daher ist die Platte etwas verzerrt projiziert.

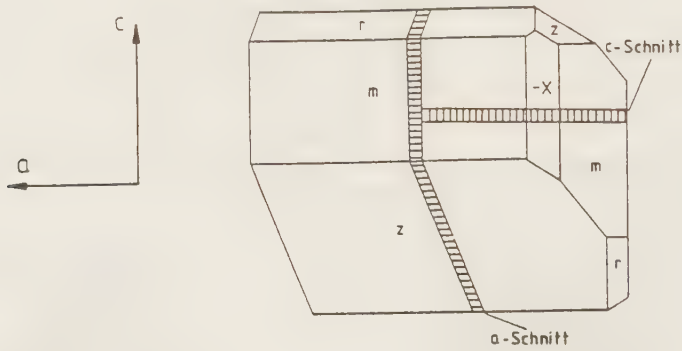


(i) QH-KC-1, Lage der Wachstumssektoren im $c(0001)$ -Schnitt (Z-Platte).

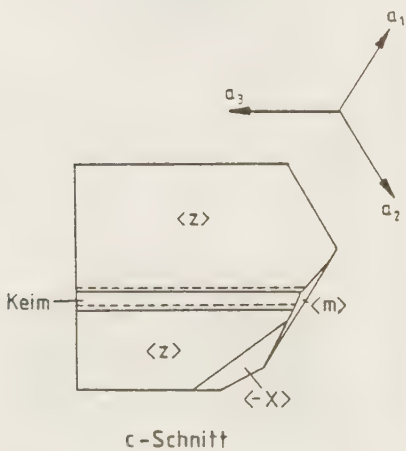


(j) QH-KC-1, Röntgentopogramm des c -Schnitts. Reflexion an $m(10\bar{1}0)$.

Bild 15. Morphologie, Schnittlagen und Anordnung der Wachstumssektoren bei Zucht auf einem $z(01\bar{1}1)$ -Keim.



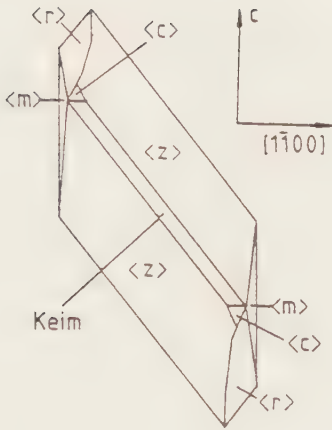
(a) Morphologie bei einem bestimmten Wachstumsstadium, gewählte Schnittlagen und Flächenbezeichnungen bei einem morphologischen Rechtsquarz.



(b) Q-656, Lage der Wachstumssektoren und der Keimplatte im $c(0001)$ -Schnitt (Z-Platte).



(c) Q-656, bestrahlter c-Schnitt mit unterschiedlicher Verfärbung der Sektoren. Die Schnittkante senkrecht zu a_3 ist 3.1cm lang.



a-Schnitt

(d) Lage der Wachstumssektoren und der Keimplatte im $a(2\bar{1}10)$ -Schnitt (X-Platte).



(e) Q-656, Röntgentopogramm des a-Schnitts. Abbildender Reflex ist $(10\bar{1}1)$. Der Keim stammt aus einem synthetischen Quarz. Zu jeder Seite des Keims sind 1.2 cm angewachsen.



(f) Q-656, bestrahlter und Amethystverfärbter a-Schnitt. Der Kristall ist zu jeder Seite des Keims um 1.2cm gewachsen.



(g) Q-647, bestrahlter und rauchverfärbter a-Schnitt. Zu jeder Seite des Keims sind 1.1cm angewachsen.

5. STRUKTUR VON TIEFQUARZ UND VERUNREINIGUNGEN

Tiefquarz mit seinen beiden enantiomorphen Formen ist bei Normaldruck unterhalb 573°C die stabile Phase. Die Umwandlung in die hexagonale Hochquarz-Phase ist vom displaziven Typ und reversibel. Sie vollzieht sich unter Drehung der SiO_4 -Tetraeder um einen Winkel von 16.3° um die zweizähligen Achsen. Die Umwandlung geschieht unter Vorankündigung. d.h. bereits weit unter 573°C verdrehen sich die Tetraeder in Richtung auf ihre Lage in der hexagonalen Hoch-Phase. Amelinckx et al. /87/ konnten mit dem Elektronenmikroskop nachweisen, daß sich beim Übergang in die Hoch-Phase eine dynamische Domänen-Struktur aus beiden Dauphiné-Typen ausbildet. Die Hochquarzstruktur ist demnach als zeitlich gemittelte Struktur, bestehend aus Dauphiné-Zwillingen gleicher Händigkeit, aufzufassen.

Die beiden enantiomorphen Formen des Hochquarzes (Raumgruppen L: $P6_222$, R: $P6_422$) werden durch die dreizähligen Schraubenachsen 3_2 und 3_1 bestimmt, die in den kleineren Strukturkanälen parallel zur c-Achse liegen.

Die neueste Strukturverfeinerung von Tiefquarz wurde von Le Page und Donnay an einem synthetischen Quarz vorgenommen /88/.

Zelldimensionen bei 20°C:	$a=4.9134\text{\AA}$ $c=5.4052\text{\AA}$
Formeleinheiten:	$Z=3$
Si-O-Si -Winkel:	143.69°
Si-O -Abstand:	$1.607\text{\AA}$ und $1.611\text{\AA}$
Dichte:	2.65g/cm^3

Si liegt in der speziellen Punktlage 3(a) auf den a-Achsen, die Sauerstoffatome besetzen allgemeine Punktlagen 6(c) (Bild 16, Bild 17). Der mittlere O-Si-O -Winkel von 109.47° stimmt mit dem idealen Tetraederwinkel nahezu überein.

Die Darstellung der Quarz-Struktur in bestimmten Projektionen, Netzebenen-Aufsichten und Perspektiven wird mit Hilfe eines Computer-Zeichenprogrammes vorgenommen. In Bild 16 und

Bild 17 wird eine Darstellung gewählt, die besonders die Topologie der Bindungen und die Verknüpfungen der SiO_4 -Tetraeder hervorhebt.

5.1. Einbau und Einschluß von Verunreinigungen

Quarz gehört zu den reinsten Mineralen. In klarem Bergkristall sind in der Größenordnung (5-1000)ppm Verunreinigungen eingebaut. Nichtklare Kristallvarietäten ("Milchquarz") enthalten bis zu 0.4Gew% Verunreinigungen. Dies ist auf überwiegenden Einschluß von Verunreinigungen zurückzuführen.

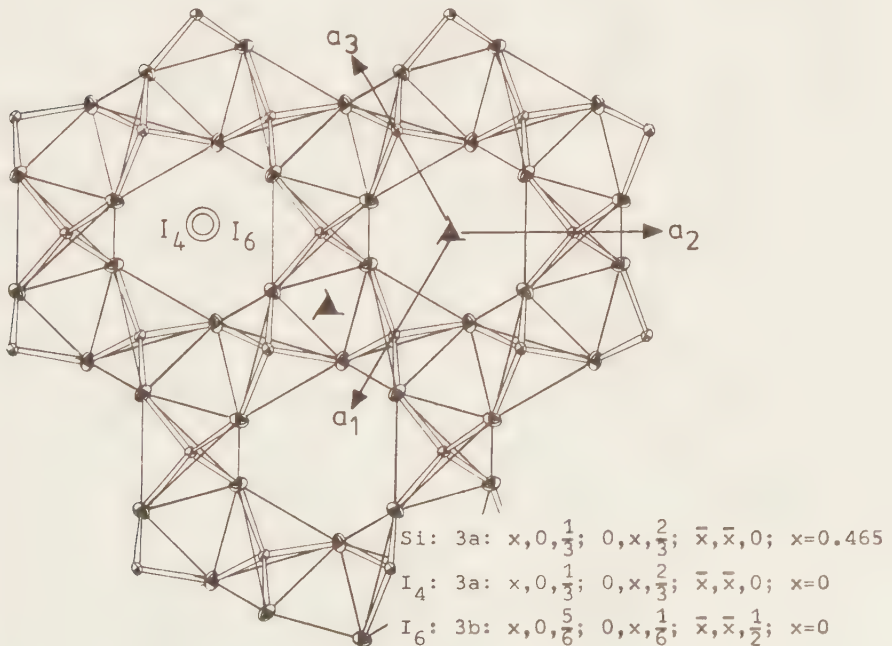


Bild 16. Struktureller Rechtsquarz, Projektion der Struktur auf (0001). Die Interstitien I_4 , I_6 liegen übereinander in den Strukturkanälen parallel der c-Achse. Die dreizählige Schraubenachse erzeugt die drei kristallographisch äquivalenten Positionen.

Der strukturelle Einbau von Fremdatomen ist kristallographisch als Punktfehler anzusprechen. Ausgehend von der Quarzstruktur gelten die folgenden Überlegungen. Quarz besitzt eine offene Gerüststruktur mit über alle 4 Ecken verknüpften SiO_4 -Tetraedern als Baueinheit. In den Strukturkanälen längs der c-Achse sind Interstitien mit verzerrt tetraedrischer I_4 und mit verzerrter 6-er Sauerstoff-Koordination I_6 vorhanden, die um jeweils $c/6$ voneinander entfernt sind (s. Bild 16, Bild 17). Über Festkörperdiffusion ist in den c-Strukturkanälen daher die entsprechend der Ligandenfeld-Präferenz günstigere Einbausituation realisiert.

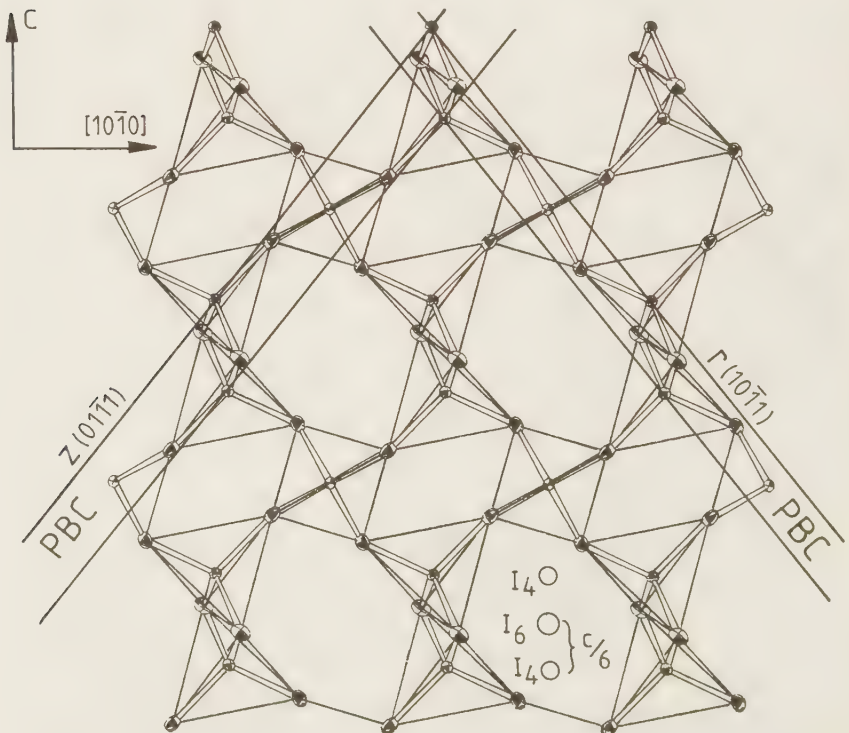


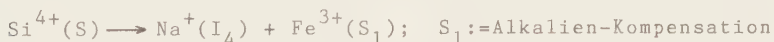
Bild 17. Struktureller Rechtsquarz, Projektion der Struktur auf $a(2\bar{1}10)$. Die a-Achse weist vom Betrachter weg. Eingezeichnet sind die Spuren der Rhomboeder-Netzebenen. Die PBC-Vektoren verlaufen in den eingezeichneten Schichten.

In den Kanälen längs der a-Achsen gibt es zusätzliche Interstitien mit noch stärker verzerrter 6-er Koordination, die für den strukturellen Einbau von untergeordneter Bedeutung sind.

Wie die chemischen Analysen (s. S. 64) in Übereinstimmung mit der Literatur (/8/, /48/) zeigen, lassen sich die bislang nachgewiesenen Möglichkeiten für den strukturellen Einbau wie folgt zusammenfassen:

- (1.) Substitution des Si^{4+} durch Al^{3+} , Fe^{3+} , (Ge^{4+} , Ga^{3+} , falls vorhanden) und Ti^{4+} , P^{5+} in kleinerem Ausmaß.
- (2.) Interstitieller Einbau in den Kanälen entlang der c-Achse auf verzerrt tetraedrischen I_4 und verzerrten 6-fach koordinierten I_6 -Plätzen durch H, Li, Na, K, durch die Übergangsmetalle Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ti^{3+} , Ag^+ sowie durch die Erdalkalien Ca, Mg, Be in kleinerem Ausmaß.

Die Substituierbarkeit von Sauerstoff z.B. durch Fluor ist deutlich geringer als die von Silizium. Bei Substitution durch verschiedenwertige Ionen erfolgt der Ladungsausgleich in der Regel durch interstitielle Addition, also z.B. für das Fe^{3+} auf substitutionellen "S-Plätzen" (Nomenklatur Lehmann /48/) durch Alkali oder Wasserstoff:



In seltenen Fällen wie beim $\text{Al}..0^-$ -P-Farbzentrum (Q-81) wird die Ladungskompensation über gekoppelte Substitution bewerkstelligt: $2\text{Si}^{4+}(\text{S}) \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{S}) + \text{P}^{5+}(\text{S})$.

Die hohe Reinheit des Quarzes erklärt sich daraus, daß die Substitution des Siliziums wegen der hohen Wertigkeit und des kleinen Ionenradius $r(\text{Si}^{4+})=0.41\text{\AA}$ nur begrenzt möglich ist und im wesentlichen durch Aluminium $r(\text{Al}^{3+})=0.50\text{\AA}$ und Eisen $r(\text{Fe}^{3+})=0.64\text{\AA}$ erfolgt. Faßt man die Quarzstruktur so auf,

als sei sie aus starren, sich gegenseitig berührenden Sauerstoffionen $r(O^{2-})=1.32\text{\AA}$ aufgebaut, so betragen die mittleren Radien für die Zwischenplätze $r(I_4)=0.7\text{\AA}$ und $r(I_6)=1.0\text{\AA}$ (Tascon /89/). Aus dieser Betrachtung wird eine Reihe von Beobachtungen verständlich. So sind Kalium ($r(K^+)=1.33\text{\AA}$) und Silber ($r(Ag^+)=1.26\text{\AA}$) die größten nachgewiesenen, strukturell eingebauten Fremdatome auf Interstitien.

Wie ein Vergleich der Alkalikonzentrationen von Nährmittel und Kristallen zeigt (s. chemische Analysen S. 64), nimmt der Verteilungskoeffizient mit dem Ionenradius ab, d.h. Li wird stärker angereichert. Für die absolute Konzentration ist das Gesamtangebot in der Nährlösung verantwortlich.

Das Modell der aus O^{2-} und Si^{4+} -Ionen aufgebauten Struktur hat für Quarz wegen des gut zur Hälfte kovalenten Bindungsanteils nur begrenzte Aussagekraft. So sind für den überraschend leichten Einbau der höherwertigen Übergangsmetall-Ionen auf Zwischengitterplätze deren d-Elektronen verantwortlich (Lehmann /48/).

In der Literatur wird wiederholt von weiteren Verunreinigungen berichtet: B, Zr, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Ag, Zn, Sn, Pb, Bi. Die Konzentrationen liegen in der Größenordnung wenige ppm bis ppb und differieren so stark, daß nicht sicher ist, ob struktureller Einbau oder submikroskopischer Einschluß vorliegt. In einigen Fällen muß mit eingeschleppten Laborverunreinigungen gerechnet werden. Mit abnehmender Größe der Einschlüsse koppeln diese zunehmend kohärent an die Wirtsstruktur an und eine Unterscheidung mit kristallphysikalischen Methoden wird zunehmend erschwert. Ein charakteristisches Beispiel für den gleitenden Übergang liefert die fehlerspezifische Anreicherung von Wasser (s. Kap. 5.3).

Eine sichere Aussage ist möglich, wenn wie für Cu und Ag mit der Elektronen-Spin-Resonanz strukturelle Defekte nachzuweisen sind (Weil /90/).

Für Bor sind die Angaben in Ermangelung eines exakten Analyseverfahrens besonders widersprüchlich. Im Drusenkristall Q-81

wurde mit der ICP (Atom-Emission durch Anregung im Plasma) ein Bor-Gehalt von $(240 \pm 80) \text{ ppmSi}$ nachgewiesen. Die Messung ist mit einem großen Fehler behaftet. Bei natürlichen Kristallen besteht zudem die Gefahr der Kontamination durch Turmalin-Einschlüsse. Da seit kurzem ein genaueres photometrisches Nachweisverfahren für Bor existiert (Troll /91/), sollte sich durch Zucht in Gegenwart von Bor eine Klärung herbeiführen lassen, ob der strukturelle Einbau von Bor möglich ist.

Die Einschlüsse in natürlichen Quarzen lassen sich in fluide Einschlüsse (Gas/Flüssigkeits- Einschlüsse) und Mineraleinschlüsse trennen. Die primär entstandenen fluiden Einschlüsse repräsentieren die Zusammensetzung der Mutterphase. Neben den auf Seite 21 aufgeführten Lösungsgenossen kommen als gasförmige Bestandteile CO_2 , CO , N_2 , CH_4 und andere organische Verbindungen vor. In den Zuchtkristallen bestehen die fluiden Einschlüssen aus der Mineralisator-haltigen Mutterphase.

An festen Mineraleinschlüssen finden sich am häufigsten Rutil und Turmalin, sowie Dolomit, Calcit, Gips, Pyrit, Hämatit, Muscovit, Hornblende und Epidot (/8/, /92/). Feste Einschlüsse in Zuchtkristallen stammen aus dem Nährmittel, den festen Dotierungszusätzen oder aus Reaktionen mit den Wänden des Zuchtraumes.

In Bergkristall und dotierten Zuchtquarzen wurden $(2-30) \mu\text{m}$ große Einschlüsse in einer Anzahl von $(0.4-13) \cdot 10^6 / \text{cm}^2$ bestehend aus Na, Fe, Al, Mg -Silikaten mit der Elektronen-Mikrosonde nachgewiesen /93/.

Submikroskopische Einschlüsse und Ausscheidungen sind schwer faßbar und wenig untersucht. Für die bei Zucht mit hohen



Bild 18.

Aus Prenninger /95/. Idealisiertes Modell der Defektkanäle K und des strukturell gestörten Grenzflächenbereichs G (Querschnitt senkrecht zur c-Achse).

Wachstumsgeschwindigkeiten beobachteten Anomalien wie Tyndall-Streuung, Erniedrigung des Brechungsindex und erhöhte Absorption im UV und IR werden sie meist pauschal verantwortlich gemacht.

Chernov /94/ findet in einschlußreichen Quarzen elektronenmikroskopisch auf Replikaabdrücken borstenartige Erhebungen. Ihre Dichte beträgt $10^9/\text{cm}^2$ und ihre Größe (2-40)nm.

Die Erhebungen werden oberhalb einer für jede Wachstumsfläche charakteristischen Verschiebungsgeschwindigkeit beobachtet und nehmen dann stark zu. Chernov setzt die borstenartigen Erhebungen direkt mit submikroskopischen Einschlüssen von Mutterphase gleich. Die verblüffende Ähnlichkeit mit den ebenfalls in Abdrucktechnik erhaltenen Aufnahmen von Pfenninger (Abb. 38 in /95/) und seine Untersuchungen liefern eine andere Erklärung. Pfenninger weist durch die bei schichtweisem Abschleifen erhaltenen analogen Abdrücke nach, daß die borstenartigen Erhebungen das Abbild der Kanalmündungen von Defektkanälen sind. Die Defektkanäle besitzen einen maximalen Durchmesser von (20-50)nm und sind von einem strukturell stark gestörten Grenzflächengebiet umgeben (Bild 18). Die Defektkanäle verlaufen parallel zur c-Achse und den Strukturkanälen der Idealstruktur.

Die experimentellen Befunde werden durch folgendes Wachstumsmodell erklärt (s. dazu Seite 37). Ein Defektkanal kann bei hoher Wachstumsgeschwindigkeit und hoher Übersättigung ausgehend von einem Strukturkanal unter schrittweisem Weglassen der Bindungsketten parallel der dreizähligen Achse wachsen. Die aufzuwendende Energie durch die Verzerrung der Tetraeder in der Grenzschicht ist in dieser Richtung minimal. Im Wechselspiel mit der Verunreinigungs-Segregation und -Querdiffusion kommt es mit zunehmender Aufweitung schließlich zur dendritischen Hohlkanalbildung. Das Modell erklärt, warum sich die dendritischen Hohlkanäle erst in einer bestimmten Entfernung vom Keim entwickeln. Die starke Tendenz der Basis zu Skelett- und Dendrit-Wachstum und die hohen Gehalte an mobilen Einschlüssen finden so ihre Begründung.

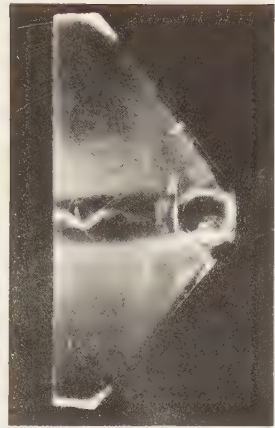
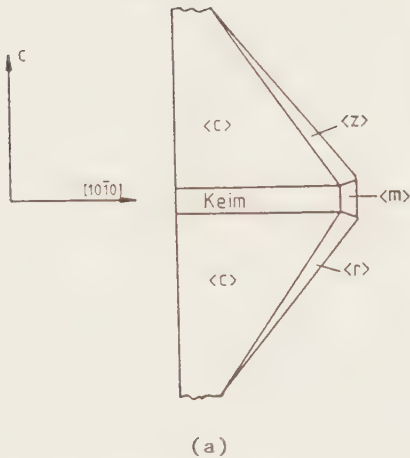


Bild 19. Zuchtamethyst QH-AF-13 vor der Verfärbung durch Bestrahlung.
(a) Flächenspezifität der mobilen Einschlüsse. Kristallhöhe: 2.4cm.
(b) Lage der Wachstumssektoren und des Keimes im $a(2\bar{1}\bar{1}0)$ -Schnitt.

Für die Flächenspezifität mobiler Einschlüsse gilt, daß die zur Gleichgewichtsform gehörigen F-Flächen r und z wegen des höheren Kristallisationsdrucks weniger mobile Einschlüsse enthalten als <c>, < $\pm X$ > und < ξ >. Diese Verhältnisse sind mehrfach beschrieben (/53/, /94/) und durch Tyndall-Streuung oft unmittelbar sichtbar. Die Trübung des Basissektors im Gegensatz zu den Rhomboedersektoren ist in Bild 19 deutlich zu erkennen. Zeitliche Schwankungen der Einschlüßhäufigkeit (instationäres Wachstum) äußern sich in einer Zonierung der Einschlüsse.

Die Konzentration der mobilen Einschlüsse in den Wachstumssektoren ist damit gegenläufig zu der Konzentration der strukturell eingebauten Fremdatome (s. S. 66).

Beim Einschluß fester Mineraleinschlüsse sind die Verhältnisse bedingt durch Adsorptions- und Anlagerungsprozesse sowie Abplatzungen komplizierter. Hier ist die Prismenfläche in der Regel am stärksten betroffen.

5.2. Chemische Analyse der strukturellen Verunreinigungen

Die Ergebnisse der chemischen Analysen werden in den entsprechenden Kapiteln als Diskussionsgrundlage benutzt. Es soll jetzt verstärkt auf den experimentellen Nachweis eingegangen werden.

Wegen der Reinheit von Quarz eignet sich die Elektronen-Mikrosonde nur für die Untersuchung von Einschlüssen. Die Konzentration der strukturellen Verunreinigungen liegt unter der Nachweisgrenze.

Die Analysen werden mit der Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) in der Flamme bzw. in der Graphitrohrküvette durchgeführt. Fluor wird potentiometrisch bestimmt. Der Wassereinbau wird mit Infrarot-Spektroskopie untersucht (s. Kap. 5.3.). Es wird nur der durch scharfe strukturelle (OH)-Banden verursachte Teil des IR-Spektrums zur Auswertung herangezogen.

Wegen der Flächenspezifität des Verunreinigungs-Einbaus wird das Material, nach Wachstumssektoren differenziert, aus den Kristallen herauspräpariert. Um unkontrollierte Kontaminationen durch größere Einschlüsse zu vermeiden, wird das Material unter dem Stereomikroskop nach Einschlüssen untersucht. Durch Messung mehrerer Proben aus dem selben Sektor sind Einschlüsse und Laborverunreinigungen als "analytische Ausrutscher" meist zu erkennen.

Die Reinheit des Quarzes erfordert Probenmengen von 300mg für die Aufschlüsse. Bei der Aufbereitung der Proben werden Wachstumsoberflächen abgeschliffen, um Kontaminationen durch adsorbierte Verunreinigungen zu vermeiden. Die Proben werden in einer Wolframkarbid-Presse vorzerkleinert. Das Reinigen erfolgt in organischem Lösungsmittel mit anschließendem Kochen in Königswasser (45 Minuten). Die Art des Aufschlusses richtet sich nach dem zu untersuchenden Element.

(1.) Flußsäureaufschluß:

Der Flußsäureaufschluß wird unter Zusatz von HClO_4 im abgedeckten Platin- oder Graphittiegel bei etwa 100°C

vorgenommen. Die SiO_2 -Matrix wird durch Verdampfen (SiF_4) entfernt. Dadurch werden die Verunreinigungen aufkonzentriert. Nach vollständiger Auflösung wird abgeraucht. Die wasserlöslichen Perchlorate verbleiben als Rückstand im Tiegel und werden mit Aqua dest. unter HNO_3 -Zusatz aufgenommen.

Untersuchte Elemente: Al, Fe, Ti, P, Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Mo, Ba, Pb, Bi, Zn, Sn.

(2.) LiBO_2 -Aufschluß:

Für den LiBO_2 -Aufschluß werden die Proben in einer WC-Kugelmühle zu einer Fraktion $<60\mu\text{m}$ zerkleinert und 200mg Pulver werden in 1g LiBO_2 im offenen Graphittiegel bei 1100°C aufgeschlossen. Danach wird die Schmelzperle in 4%iger HNO_3 gelöst.

Untersuchte Elemente: F, Ge, Cr.

(3.) Na_2O_2 -Aufschluß:

Das Material wird in einer WC-Kugelmühle zu einer Fraktion $<60\mu\text{m}$ zerkleinert. 25mg Probensubstanz und 400mg Na_2O_2 werden im offenen Zirkontiegel in einer Luft-Azetylen Flamme aufgeschlossen. Die Schmelzperle wird in Aqua dest. unter Zusatz von HCl gelöst.

Untersuchtes Element: B.

Parallel zu den Aufschlüssen werden mehrere Blindaufschlüsse ohne Probensubstanz aber mit gleichen Mengen an Aufschlußchemikalien angefertigt. Der Kontaminationsgrad durch aufschlußbedingte Verunreinigungen läßt sich damit erfassen. Die Gefahr der Verfälschung ist besonders groß für Natrium und in geringerem Ausmaß Kalium, die als Laborverunreinigungen schon über Fingerschweiß eingeschleppt werden können.

Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt¹⁾. Es sind die Mittelwerte aus mehreren Messungen angegeben.

¹⁾ Aufschlüsse und chemische Analysen wurden von Herrn cand. min. Lothar Machon durchgeführt. Ihm sei dafür an dieser Stelle herzlich gedankt.

Tabelle 6: Analyse der Verunreinigungskonzentration in visuell einschlußfreien Quarzproben (Einheit ist ppmSi:= Verunreinigungen auf 10⁶ Si-Atome, weitere Angaben s. Kristalliste, Seite 8,9).

Probe	Al	Fe	Ti	H ¹⁾	Li	Na	K	Be	Mg	Ca	Sonstige
(a) natürliche Kristalle:											
Q-54, Amethyst mit Farbzonierungen in der Rhomboedersektoren: intensiv gefärbte Zone	61	72	<5	-	70	58	2	<2	4	8	Cu=0.4 Co=1 Ge<17 B<100 Mn<1 Ni<0.3 Ag<0.2 Pb<1 Ba<0.01 F<100
schwach gefärbte Zone	187	51	<4	-	176	180	4	6	5	7	Cu=0.2 Co=0.4 Ge<6 B<200 Mn<0.3 Ni<0.2 Ag<0.1 Pb<0.4 Ba<0.01 F<300
unverfärbte Zone	1200	28	<5	-	605	400	121	9	17	32	Cu=1 Ge<17 Mn<1 Co<0.7 Ni<0.4 Ag<0.2 Pb<1 Ba<0.01 Bi<0.6 F<300
Q-56, intensiv gefärbter Amethyst	22	23	<6	-	23	22	1	2	1	3	Mn<1 Co<1 Ni<2 Cu<0.2 Ag<0.2 Pb<1
Q-67, derber Rosenquarz	890	4	9	-	705	<3	<1	2	2	12	Mn<0.3 Co<1 Ni<1 Cu<0.5 Ag<0.5
Q-81, rosagefärbte Kristallstufe	112	8	<1	-	237	174	63	1	0.4	1.3	P=400 B=240 Mn=0.15 Co<0.5 Ni<0.3
Q-91, derber Rosenquarz	1305	5	41	-	930	55	5	4	2	7	Mn=0.4 Co<1 Ni<1 Cu<0.5 Ag<0.5
Q-623, Bergkristall, Nahrungsmittel für Zucht	31	2	<2	-	17	10	1	<0.5	0.5	0.6	Ge<7 B<60 Mn<0.3 Co<0.3 Ni<0.2 Cu<0.1 Ag<0.1 Pb<0.4 Ba<0.01 F<170
(b) synthetische Kristalle:											
QH-AF-9, Zuchtamethyst: <c>-Sektor	8	9	-	48	10	<20	<2	<2	<1	<3	Cu<1.4 Mn<0.2 Co<4 Ni<2
QH-AF-13, Zuchtamethyst: <c>-Sektor	<8	49	<8	-	6	<4	<2	<1	1	1	F=1010 Cu=0.4 Ag<0.5 Mn<1 Co<2
QH-AF-36, Zuchtamethyst: <r>-Sektor	<48	132	<44	-	136	<50	10	<9	<40	<30	Ag=450 Cu<5 Mn<3 Co<8 Ni<8
QH-AF-39, Zuchtamethyst: <+X>-Sektor	<60	92	<60	-	58	<50	<3	<11	<2	<13	Ag<5 Cu<6 Mn<4 Co<10 Ni<10
QH-AF-40, Zuchtamethyst, Dauphiné-verzwillingt: <z> + <r>-Sektoren	<65	155	<60	-	163	<40	11	<12	<4	<13	Ag=145 Cu<6 Mn<4 Co<10 Ni<10
QH-KC-1, Zuchtquarz: <c>-Sektor	<19	<6	<5	4	12	<6	14	<2	1	<7	Ag=1.5 Cu<1.5 Mn<1 Co<2 Ni<1
Q-643, industrieller Zuchtquarz: <c>-Sektor	26	<2	<1	8	17	12	<2	<1	<0.5	<1	Cu<0.5 Ag<0.3 Mn<0.4 Co<1 Ni<1
<+X>-Sektor	79	<3	<1	6	76	6	<2	<2	<1	<2	Cu<0.3 Ag<0.3 Mn<0.3 Co<0.5 Ni<0.5
<-X>-Sektor	115	<2	<1	35	101	47	<3	-	<0.5	<1	Cu<0.5 Ag<0.5 Mn<0.5 Co<1 Ni<1
<E>-Sektor	191	<3	<2	-	174	13	<3	-	<0.5	<1	Cu<1 Ag<0.5 Mn<0.5 Co<1 Ni<1
Q-645, brauner, industrieller Zuchtquarz: <c>-Sektor	51	248	1.5	-	<8	76	837	-	2	1	Mn=3 Co=36 Ag=3 Cu<0.5 Ni<1
Q-647, industrieller Rauchquarz: <z>-Sektor	37	<4	<1	6	14	48	0.5	<1	0.5	5	Ge<20 Cu<0.2 Ag<0.1 Mn<0.2 Co<0.5
<r>-Sektor	110	<9	<17	-	14	68	<2	<18	<2	27	Cu<2 Ag<0.5 Mn<3 Co<8 Ni<2
Q-652, grüner, industrieller Zuchtquarz: <c>-Sektor	175	275	<1	15	<6	230	1100	-	7	1	Co=10 Ag=5 Cu<0.5 Mn<0.5 Ni<0.2
Q-656, industrieller Amethyst: <z>-Sektor	44	26	<7	43	39	<9	25	<1	2	<8	Mn=0.5 Co<2 Ni<1 Cu<1 Ag<0.2
<r>-Sektor	72	95	<7	150	93	15	68	<3	<1	<5	Mn=3.5 Co<5 Ni<3 Cu<2 Ag<0.2
Q-659, industrieller Zuchtquarz: <c>-Sektor	8	<3	-	-	7	<13	<1	<2	<1	<2	Cu<1.5 Ag<0.5 Mn<0.5 Co<4 Ni<2
<+X>-Sektor	19	<5	-	-	24	<25	<3	<3	<2	<4	Cu<3 Ag<1 Mn<1 Co<7 Ni<3
<-X>-Sektor	31	<7	-	-	45	<34	<5	<4	<3	<5	Cu<4 Ag<1.5 Mn<1.5 Co<10 Ni<4
<r>-Sektor	64	<7	-	-	66	<32	<4	<4	<3	<5	Cu<4 Ag<1.5 Mn<1 Co<10 Ni<4

Erläuterungen: 1) Der strukturelle H-Gehalt wurde durch Infrarot-Spektroskopie bestimmt (s. Kap. 5.3.)

Das Zeichen "<" bedeutet, daß das betreffende Element unter der Nachweisgrenze lag.

Einige wesentliche Folgerungen aus den Analysen (Tab. 6) sollen zusammengefaßt werden, unabhängig davon, ob sie in anderen Kapiteln als Grundlage für die Diskussion dienen:

- (a) Die Analysen bestätigen die Überlegungen auf Seite 57 zur Ladungskompensation. Bei der Substitution des $\text{Si}^{4+}(\text{S})$ durch dreiwertige Ionen dominiert der Ladungsausgleich durch gekoppelte interstitielle Addition:

$$\bar{x}_{\text{subst.}} \text{ at\% } (\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}) \sim \sum \text{ at\% } (\text{H}^{+} + \text{Li}^{+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + 2\text{Me}^{2+})_{\text{interst.}}$$

Diese Korrelation wird bei den natürlichen Kristallen, wie z.B. dem Bergkristall Q-623 und den reinen Kristallen aus der Schwingquarzzucht z.B. Q-643, Q-659 gut erfüllt.

Die gekoppelte Substitution $2\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$ ist nur selten verwirklicht (Q-81).

In dem zonierten Amethyst Q-54 geht die Farbtiefe mit der Eisenkonzentration. Dies gilt wegen der komplexen Natur der Farbzentren (Kap. 6.) nicht generell, aber in ein und demselben Kristall meist recht gut.

Die Zucht von gefärbten Kristallen setzt in vielen Fällen die Dotierung und den Einbau von Übergangsmetall-Ionen auf Zwischengitter-Plätze voraus. So ist nach dem Modell von Lehmann für die Ausbildung des Amethyst-Farbzentrum zusätzlich zur Substitution durch $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$ der interstitielle Einbau von $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$ erforderlich. Näheres dazu in Kapitel 6 und Kapitel 7.

Entsprechendes gilt für die Kristalle Q-645 (braun durch $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$) und Q-652 (grün durch $\text{Fe}^{2+}(\text{I}_6)$). Bei den natürlichen Kristallen sind die derben Rosenquarze betroffen ($\text{Ti}^{3+}(\text{I}_6)$). In den genannten Fällen des interstitiellen Einbaus ist die obige Ladungs-Korrelation zu modifizieren. Die chemische Analyse kann keine Unterscheidung liefern. Hier ist man auf andere Verfahren angewiesen (ESR, Spektroskopie).

- (b) Bedingt durch die aggressiven K-haltigen Zuchtlösungen zeigen Q-645 und Q-652 vermehrt fluide Einschlüsse von Kalium-reicher Mutterphase. Die hohen Fluor-Gehalte von QH-AF-13 resultieren aus dem NH_4F -Mineralisator. Die mit NH_4F -Zusatz gezüchteten Kristalle enthalten nadel-förmige Silber-Einschlüsse durch Kontamination vom Tiegelmateriäl, da Ag und Cu als Ammoniak-Komplexe gelöst und transportiert werden.

- (c) Bezüglich der Flächenspezifität des Verunreinigungs-Einbaus läßt sich eine Reihenfolge zunehmender Fremdstoffkonzentration aufstellen:

$$c(0001) <+X(2\bar{1}10) <-X(2\bar{1}\bar{1}0) <\xi(2\bar{1}12) <z(01\bar{1}1) <r(10\bar{1}1)$$

In der Literatur wird diese Reihenfolge des strukturellen Einbaus mit geringen Abweichungen bestätigt (/8/, /48/, /96/). Im Zusammenhang mit der Diskussion über die Zucht und Kinetik des Quarzwachstums (Kap. 3.2, 3.3) bleibt festzuhalten, daß die F-Flächen mit ihrem Schichtwachstum den strukturellen Einbau von Fremdionen in höherem Maße erlauben. Der höhere Kristallisationsdruck der F-Flächen ist offensichtlich nur gegen die nichtstrukturellen Einschlüsse wirksam (s. S. 61) und nicht gegenüber den Strukturdotanten. Laudise /97/ gibt in diesem Zusammenhang die Regel an, daß sich die Einbaumengen in den Wachstumssektoren umgekehrt zu den Verschiebungsgeschwindigkeiten verhalten (s. dazu S. 25).

- (d) Auf die Fehlerspezifität des Verunreinigungseinbaus wird an anderer Stelle eingegangen (s. S. 86).
- (e) Die Analysen liefern Information über das chemische Milieu beim Wachstum. Bei Zucht in alkalischer Hydrothermallösung verrät sich das als Mineralisatorbestandteil zugesetzte Alkaliion durch seinen hohen Gehalt. Zu beachten ist allerdings, daß der Verteilungskoeffizient mit dem Ionenradius abnimmt. Besonders Li wird im Kristall angereichert, wie der Vergleich der eigengezüchteten

Kristalle mit dem Nährmittel Q-623 zeigt. QH-KC-1 ist in K_2CO_3 -Lösung gezüchtet, die anderen Kristalle mit NH_4F als Mineralisator. Bei der industriellen Schwingquarzzucht reichen bereits die geringen Zusätze von Li zur Qualitätssteigerung aus, den aus dem Na-haltigen Mineralisator herrührenden Na-Einbau zu übertreffen (Q-643, Q-659).

5.3. Infrarot-Spektroskopie zur Untersuchung der Wasseraufnahme

Die IR-Spektroskopie wird zur Untersuchung von Art, Menge und Verteilung des aufgenommenen Wassers herangezogen.

Die Literatur über die IR-Spektren von Wasser in Quarz ist umfangreich. Auf die Arbeiten von Brunner /18/, Kats /98/ und Dodd /99/ sei besonders hingewiesen.

Hinsichtlich der Art der Wasseraufnahme ist zwischen dem strukturellen Einbau von (OH)-Silanolgruppen, molekularem H_2O und dem Wassereinschluß zu unterscheiden.

Der strukturelle Einbau als Silanolgruppe ist gekennzeichnet durch scharfe, in der Regel polarisierte Banden des IR-Spektrums. Der Bereich der Streck- oder Valenzschwingungen liegt zwischen 3740cm^{-1} als oberer und etwa 3000cm^{-1} als unterer Grenze.

In vielen Spektren tritt ein breiter unpolarisierter Untergrund mit einem Maximum bei ungefähr 3450cm^{-1} auf. Dieser Untergrund wird durch lokale Anreicherungen von (OH)-Defekten, molekularem H_2O und Wassereinschluß verursacht. Die Gerüststruktur ist aufgelockert und die Tetraeder sind über Wasserstoffbrücken zusätzlich vernetzt. In der Literatur findet sich die Bezeichnung "gelartige" Bereiche.

Eine Zuordnung der komplexen Spektren zu gesicherten Strukturmodellen der atomaren Defekte ist erst vereinzelt gelungen.

Die scharfen strukturellen Banden bei 3304cm^{-1} und 3365cm^{-1} konnten auf Proton-kompensiertes substitutives $\text{Al}^{3+}(\text{S}_2)$ zurückgeführt werden (/98/, /100/, /101/), in anderer Schreibweise: Al-OH oder $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$. In Bergkristall und Rauchquarz treten diese Banden von vorneherein auf. In Zuchtquarzen ist das Aluminium durch Alkali-Ionen ladungskompensiert: $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$. Erst nach ionisierender Bestrahlung oder Einführen des H^+ durch elektrolytischen Ladungsaustausch bilden sich die S_2 -Defekte und mit ihnen die genannten Banden aus (s. S. 81). Durch Tempern über 475°C werden das Alkali-kompensierte $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ und mit ihm die alten Bandenverhältnisse rückgebildet.

Auch wenn Strukturmodelle für andere scharfe Banden noch fehlen, hat man durch die Veränderung der Spektren bei gezieltem elektrolytischen Ladungsaustausch feststellen können, welche Ionen (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+) in der Nachbarschaft der (OH)-Defekte vorliegen.

Das IR-Spektrum von Drusenquarzen und von in alkalischen Lösungen gewachsenen Zuchtquarzen ist durch ein senkrecht zur c-Achse polarisiertes Band bei 3580cm^{-1} gekennzeichnet. Bei Raumtemperatur liegt das Band bei 3585cm^{-1} (s. Tabelle 7 und die Diskussion auf Seite 12).

Für die Auflockerung der Gerüststruktur in den ungeordneten Bereichen existieren einige Modellvorstellungen. Von Brunner stammt das Modell der Trennstellenbildung. Eine Si-O-Si-Bindung wird aufgebrochen, die freien Bindungen werden durch zwei Arten von Defekten abgesättigt: Si-OH und/oder Si-OMe, wobei Me ein Alkaliion repräsentiert.

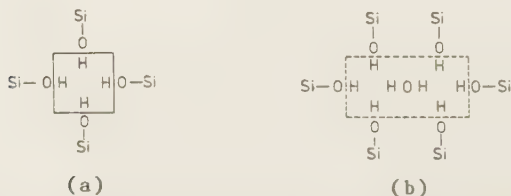
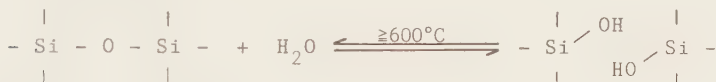


Bild 20. (a) Defektmodell für den Ersatz eines Si-Atoms durch 4H.
(b) Anreicherung von Defekten zu Clustern.

McLaren /101/ hält ein Defektmodell für wahrscheinlicher, bei dem 4H^+ ein Si ersetzen (s. Bild 20). Von Nuttal und Weil /102/ wurden $[\text{H}_4\text{O}_4]^0$ -Defekte mit der ESR nachgewiesen (s. Bild 20(a)). McLaren nimmt zusätzlich an, daß sich solche Defekte zu Clustern vereinigen können (s. Bild 20(b)). Unabhängig vom verwirklichten Modell läßt sich eine Netto-reaktion aufstellen:



Aufgrund der Gleichung ist offensichtlich, daß das Wasser in den ungeordneten Bereichen keine ladungskompensierende Funktion ausüben kann. Es zeichnet für den breiten isotropen Untergrund im IR-Spektrum verantwortlich.

Obige Reaktion kann sich in beide Richtungen vollziehen. Das Phänomen der "hydrolytischen Erweichung" basiert auf der Trennstellenbildung. Die Hydrolyse freier Bindungen an den Versetzungslinien mobilisiert die Versetzungen und ermöglicht die plastische Deformation in "nassen" Quarzen mit einem ausgeprägten breiten IR-Untergrund (Griggs /103/).

Das Erhitzen solcher Quarze über 600°C führt zur Ausscheidung des Wassers in submikroskopischen Einschlüssen. Die Fehler-spezifität des Wassereinbaus ist durch die Anreicherung der Ausscheidungen in Wachstumsbändern und an Zwillingsgrenzen offenkundig. Die (OH)-Gruppen sind günstig für die Überbrückung von Fehlerbereichen. Mit Überführung des molekular gebundenen Wassers in Ausscheidungen wird die hydrolytische Erweichung rückgängig gemacht /104/.

Für die Fragestellung dieser Arbeit ist die Unterscheidung zwischen molekularem H_2O und strukturellen (OH)-Silanolgruppen von grundlegender Bedeutung, um deren Einbau als Funktion der Wachstumsbedingungen zu untersuchen.

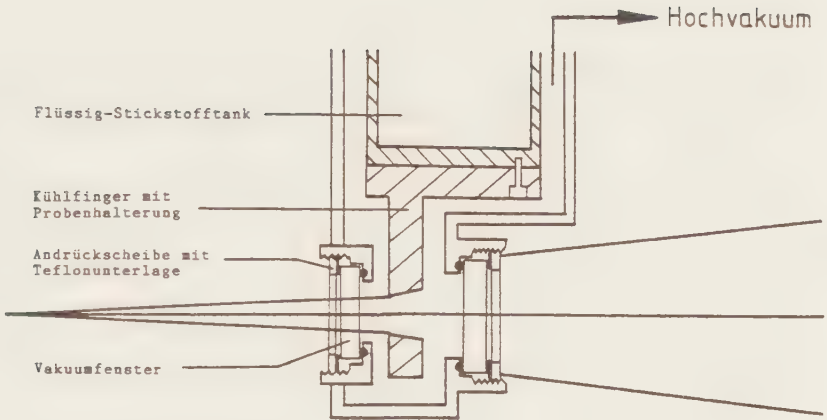
Bei den hohen Wassergehalten mikrokristalliner Quarze ist die Unterscheidung durch die Kombinationsbanden im nahen IR bei

5200cm^{-1} und 4450cm^{-1} möglich /14/. Die Wassergehalte in kristallinem Quarz sind zu gering für dieses Verfahren. Nur in Milchquarz, intensiv polysynthetisch verzwilligten Quarzen und "nassen" synthetischen Quarzen kann die Trennung mit großem experimentellem Aufwand vorgenommen werden. Proben-dicken von mehreren Zentimetern und empfindliches Gerät sind notwendig. Brunner /18/ berichtet, daß in polysynthetisch verzwilligten Drusenquarzen der Anteil des molekularen Wassers am Gesamtgehalt etwa 20% bis 50% beträgt.

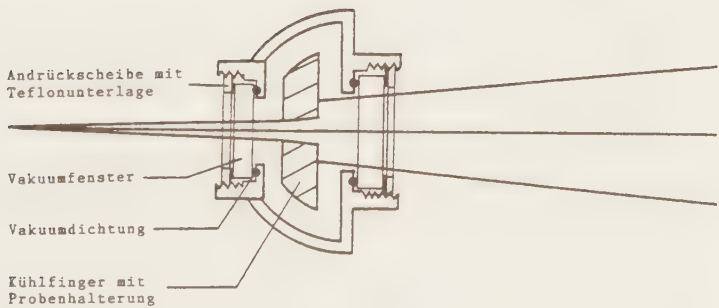
Aines /19/ findet, daß in den "nassen" synthetischen Quarzen molekulares Wasser überwiegt. Die Untersuchung beschränkt sich auf Quarze mit extrem hohen Wachstumsgeschwindigkeiten der Basisfläche von 2mm/Tag. Da die Natrium-Konzentration mit dem Gehalt an molekularem Wasser korreliert, dürfte es sich hier um submikroskopische Einschlüsse von Mutterphase handeln. Das zugrundeliegende Wachstumsmodell ist auf Seite 60 beschrieben.

In dieser Arbeit mußte daher ein anderer Weg für die Unterscheidung beschritten werden: das gesamte IR-Spektrum wird unterteilt in den breiten isotropen Untergrund und die scharfen strukturellen Banden, die auf dem Untergrund sitzen. Die getrennte Integration liefert die Zahlenwerte für die Konzentrationen von molekularem Wasser und Wasser in ungeordneten Bereichen auf der einen Seite sowie strukturellen (OH)-Gruppen auf der anderen Seite. Das geschilderte Verfahren ist sicher angreifbar, was die absoluten Werte anbetrifft, für vergleichende Aussagen zwischen verschiedenen Proben ist die Genauigkeit bei weitem höher, da standardisierte Versuchsbedingungen eingehalten werden (Geräteeinstellung, Aufnahmen bei tiefen Temperaturen). Das Verfahren wird später genauer beschrieben.

Zur Aufnahme der Spektren diente ein Perkin-Elmer-Spektrograph Modell 325 mit Referenzstrahlabgleich. Das Gerät verfügt über einen AgBr -Polarisator. Messungen an orientierten Einkristallplatten mit polarisiertem Licht gestatten es, die Lage der (OH)-Gruppen im Kristall festzulegen. Die polierten



(a) Aufriß



(b) Grundriß

Bild 21. Konstruktion der optischen Tieftemperaturzelle für die IR-Spektroskopie. Der Strahlengang ist eingezeichnet. Die Zelle wird in die Schwalbenschwanzhalterung des Spektrographen eingesetzt. Der Außendurchmesser der Zelle beträgt 62mm.

Platten sind etwa 2mm dick, da diese Dicke auch für die anderen Meßmethoden geeignet ist.

Der Meßfehler in der Transmission liegt unter 3%, der Fehler der Wellenzahl-Angabe dürfte unter 3cm^{-1} liegen. Die dabei erreichte Auflösung ist abhängig von der Wahl des Monochromatorspaltes und beträgt zwischen $(0.8-1.4)\text{cm}^{-1}$.

Tiefemperatur-Spektren liefern detailliertere Aussagen, da durch die Verringerung der thermischen Bewegung der Strukturbausteine die Halbwertsbreiten der Banden abnehmen und breite Banden in ihre Komponenten aufspalten (s. Bild 22).

Die meisten Literaturdaten beziehen sich daher auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Dem wurde durch den Bau einer optischen Tieftemperaturzelle in der Institutswerkstatt Rechnung getragen. Bild 21 zeigt die Konstruktion der Zelle. Der Probenspalt ist $(5 \times 10)\text{mm}^2$ groß und befindet sich im Kupfer-Kühlfinger, der mit dem Flüssigstickstofftank in Kontakt steht. Die Konstruktion gestattet es, wahlweise KBr- oder Saphir-Vakuumfenster einzusetzen.

Für die thermische Isolation der kalten Innenteile ist ein Hochvakuum erforderlich. Eine am Institut vorhandene Apparatur wurde überholt und umgebaut. Mit einer Öldiffusionspumpe werden $5 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht. Zwischen Öldiffusionspumpe und der kalten Probe wurde eine Stickstoffkühlfalle geschaltet, um Öldämpfe fernzuhalten.

Messungen, bei denen es auf eine möglichst hohe lokale Auflösung ankam, z.B. für die Untersuchung von Wachstumssektoren oder der Fehlerspezifität, wurden bei Raumtemperatur mit dem Punktfokus-Zusatz (durchstrahlte Fläche $1 \times 2\text{mm}^2$) vorgenommen.

Folgendes experimentelles Vorgehen hat sich bewährt. Es werden generell zwei IR-Spektren aufgenommen: ein Übersichtsspektrum $(5000-2000)\text{cm}^{-1}$, und ein Spektrum mit höherer Auflösung $(3700-3100)\text{cm}^{-1}$. Das Übersichtsspektrum enthält die Schwingungen des SiO_2 -Gerüsts. Außerdem gestattet es in vielen Fällen, die Lage der Basislinie genauer festzulegen.

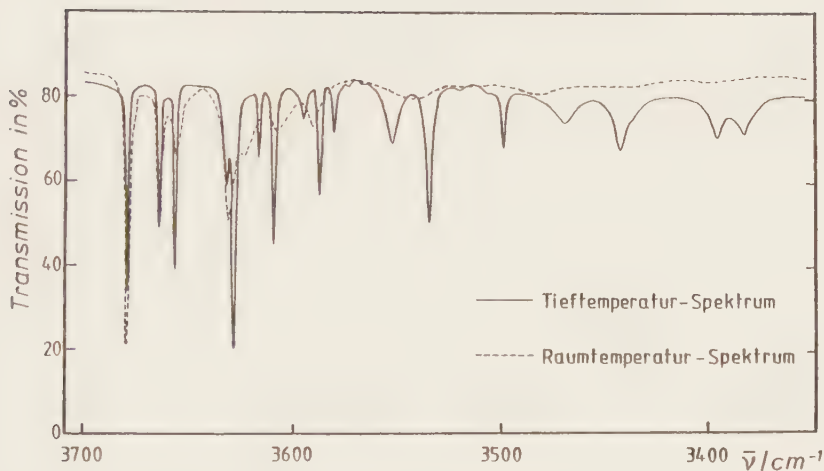


Bild 22. Abhängigkeit des IR-Spektrums von der Probestemperatur, Aufnahmen bei Raumtemperatur und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77K). Die c(0001)-Platte ist aus dem Kristall QH-AF-9 geschnitten. Es wird der Basissektor parallel zur optischen Achse mit unpolarisiertem Licht durchstrahlt.

In jedem der zwei Wellenzahlbereiche werden drei Spektren aufgenommen (s. Bild 23):

- (a) die Basislinie wird ohne Probe aber mit gleicher Blendengröße aufgenommen
- (b) IR-Spektrum bei Raumtemperatur
- (c) IR-Spektrum bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs

Polarisierte Spektren werden meist nur bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Die untersuchten Platten sind parallel zur optischen c-Achse geschnitten, da dann ordentliches Spektrum $E \perp c$ und außerordentliches Spektrum $E // c$ problemlos gemessen werden können.

Bei der Auswertung (s. Bild 23) muß zunächst die wahre Basislinie bestimmt werden. Diese geht durch den Punkt des

Spektrums bei $\bar{\nu} \approx 3900 \text{ cm}^{-1}$, an dem keine Wasserabsorption auftritt. Die gemessene Basislinie darf nicht einfach in diesen Punkt des Spektrums parallel verschoben werden. Da das Transmissions-Spektrum gemessen wird, muß um einen konstanten Faktor verschoben werden. Die breiten Banden bei $\bar{\nu} \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ (dekadischer Absorptionskoeffizient $\alpha = 0.40 \text{ cm}^{-1}$) und $\bar{\nu} \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ ($\alpha = 0.35 \text{ cm}^{-1}$) beruhen auf Oberschwingungen des SiO_2 -Gerüsts /98/ und werden der Basislinie $T_B(\bar{\nu})$ zugerechnet. Der isotrope Untergrund $T_u(\bar{\nu})$ wird in den Spektren eingezeichnet (s. Bild 23). Auf dem isotropen Untergrund sitzen die strukturellen Banden mit der gemessenen Transmission $T(\bar{\nu})$.

Die dekadischen Absorptionskoeffizienten für den isotropen Untergrund $\alpha_u(\bar{\nu})$ und die strukturellen Banden $\alpha_s(\bar{\nu})$ berechnen sich mit der durchstrahlten Plattendicke d zu:

$$\alpha_u(\bar{\nu}) = \frac{1}{d} \lg\left(\frac{T_B}{T_u}\right) \qquad \alpha_s(\bar{\nu}) = \frac{1}{d} \lg\left(\frac{T_u}{T}\right)$$

Die integralen Absorptionskoeffizienten $F_{u,s}$ sind ein besseres Maß für die Konzentrationen, da diese Größen weniger von der Kurvenform und damit auch weniger von der Temperatur abhängen:

$$F_{u,s} = \frac{1}{d} \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \alpha_{u,s}(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = c \cdot \chi$$

Als Integrationsgrenzen zwischen denen das IR-Spektrum ausgewertet wird, werden $\bar{\nu}_1 = 3100 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_2 = 3740 \text{ cm}^{-1}$ gewählt. Die gemessene integrale Absorptionskonstante χ ist gemäß Lambert-Beer der Proportionalitätsfaktor zwischen Konzentration c (in mol H/l oder $\text{H}/10^6 \text{ Si}$) und dem gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten $F_{u,s}$ (in cm^{-2}). In vielen Arbeiten wird nicht berücksichtigt, daß χ noch von einem Orientierungsfaktor γ abhängt: $\chi = \chi_{//} \cdot \gamma$. Der Orientierungsfaktor γ hängt ab von der Verteilung der (OH)-Orientierungen, der

Durchstrahlungsrichtung und der Polarisierung des IR-Strahls. $\chi_{//} = \chi$, ($\gamma=1$) repräsentiert die experimentelle Situation, daß alle (OH)-Dipole parallel zum elektrischen Vektor E des linear polarisierten IR-Strahls liegen. $\chi_{//}$ ist demnach die für die Bestimmung des Wassergehaltes aus IR-Spektren erforderliche integrale Absorptionskonstante.

Paterson /105/ gibt die Zahlenwerte von γ für einachsige Kristalle in Abhängigkeit von der experimentellen Situation an. Für den Untergrund mit isotroper Verteilung der (OH)-Gruppen ist $\gamma=1/3$. Paterson weist nach, daß die integrale Absorptionskonstante wellenzahlabhängig ist:

$$\chi_{//}(\bar{\nu}) = \chi/\gamma = 150 \cdot (3780\text{cm}^{-1} - \bar{\nu}) \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{molH/l}}$$

Bei gleichen Konzentrationen ist demnach die Absorption bei niedrigen Wellenzahlen größer, Banden bei höherem $\bar{\nu}$ sind stärker zu wichten.

Da die IR-Spektren noch nicht vom Rechner erfaßt und ausgewertet werden konnten, mußten bei der manuellen Auswertung eine Reihe von Vereinfachungen gemacht werden¹⁾:

- (a) Es wurde mit einer mittleren, wellenzahlunabhängigen integralen Absorptionskonstante gerechnet:

$$\chi_{//} = 61000 \frac{\text{cm}^{-2}}{\text{molH/l}} = 2.70 \frac{\text{cm}^{-2}}{\text{H}/10^6\text{Si}}$$

- (b) Die Integration des isotropen Untergrunds wurde durch eine Summation von rechteckigen Säulen der Breite 20cm^{-1} angenähert.

- (c) Die Integration der strukturellen Banden wurde unter Annahme einer Gaußkurve durch das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite δ berechnet.

Um eine Fehlerabschätzung für das Verfahren zu erhalten, wurden mehrere Messungen an verschiedenen Proben aus dem gleichen, homogenen Wachstumssektor vorgenommen. Die Wiederholgenauigkeit ist besser als 10%.

¹⁾ Eine Reihe von Messungen und Auswertungen wurden dankenswerterweise von Herrn Udo Kalthoff durchgeführt.

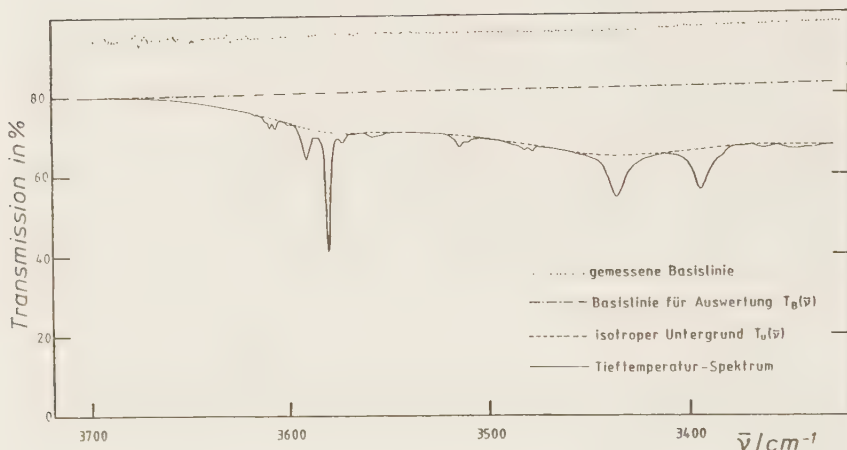


Bild 23. Tieftemperatur-Spektrum einer c(0001)-Platte aus dem Zuchtquarz Q-657 ($\langle c \rangle$ -Wachstumssektor, Durchstrahlungsrichtung parallel zur optischen c-Achse mit unpolarisiertem Licht). In das Spektrum sind neben der gemessenen Basislinie die für die Auswertung relevante Basislinie $T_B(\bar{\nu})$ und der isotrope Untergrund $T_u(\bar{\nu})$ eingezeichnet.

Der Winkel θ , den die (OH)-Dipole mit der optischen c-Achse bilden, berechnet sich aus dem Intensitätsverhältnis von ordentlichem $F_{s,o}$ ($E \perp c$) und außerordentlichem Spektrum $F_{s,a}$ ($E // c$), dem "dichroitischen Verhältnis":

$$\frac{F_{s,o}}{F_{s,a}} = \frac{1}{2} \tan^2 \theta$$

Der Winkel θ geht in die Berechnung des Orientierungsfaktors γ gemäß /105/ ein. In Tabelle 7 sind die experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt. Es werden die aus den Spektren bestimmten Konzentrationen strukturell eingebauter Silanolgruppen c_s und des molekular eingebauten Wassers c_u angegeben.

Tabelle 7. Konzentration der aus IR-Spektren bestimmten Wassergehalte ausgewählter Kristalle.

c_s := Konzentration strukturell eingebauter Silanolgruppen in $H/10^6 Si$.
 Angabe der Banden $\bar{\nu}$ in cm^{-1} mit dem gemessenen Winkel zur c-Achse θ , der Halbwertsbreite δ in cm^{-1} und der individuellen Konzentration der Bande $c_{s,i}$: $\bar{\nu} (\theta; \delta; c_{s,i})$.
 Bezeichnung $c_{s,i} = w.$ für schwache Banden.

c_u := Konzentration molekular eingebauten Wassers in $H/10^6 Si$

Kristall, Wachstumssektor	$\bar{\nu} (\theta; \delta; c_{s,i})$			c_s	c_u	c_u/c_s
(a) Kristallplatten parallel zur c-Achse geschnitten, Durchstrahlungsrichtung senkrecht c, Messung bei Tieftemperatur						
QH-AF-9, <c>-Sektor	3679(61°; 2;3.7) 3628(61°; 2;5.6) 3587(59°; 2;2.1) 3534(43°; 3;6.3) 3442(90°; 7;1.4)	3664(45°; 2;4.4) 3616(38°; 1;1.5) 3580(90°; 2;0.4) 3499(35°; 2;2.6) 3393(65°; 6;1.7)	3653(75°; 1;1.8) 3609(49°; 2;4.2) 3553(90°; 6;1.2) 3469(35°; 1;5.7) 3380(64°; 1;2.2)	48	56	1.2
QH-KC-1, <c>-Sektor	3436(- ;15;0.7)	3395(- ;11;0.6)	3364(90°; 4;1.0)	4	47	12
Q-643, industrieller Zuchtquarz <c>-Sektor, keimnah	3593(90°; 4;0.7) 3437(72°; 7;2.7) 3350(24°; 9;1.9)	3581(90°; 2;2.2) 3395(57°; 8;4.7) 3339(- ; - ; w.)	3516(- ; 3;0.4) 3365(- ; 8;0.5)	15	129	8.6
<c>-Sektor, keimfern	3593(90°; 4; w.) 3437(75°; 8;1.5) 3350(35°; 8;1.2)	3581(90°; 2;1.3) 3395(55°; 8;2.6) 3339(- ; - ; w.)	3516(- ; 3; w.) 3365(- ; 7; w.)	8	83	10.4
<4X>-Sektor	3580(90°; 2;0.9) 3437(80°; 5;0.7) 3350(- ; 9;0.7)	3516(0°; 3; w.) 3426(80°; 5;0.5)	3479(80°; 3;0.3) 3395(55°; 7;1.3)	6	39	6.5
<-X>-Sektor	3593(90°; 5;0.4) 3531(0°; 3;0.6) 3394(53°; 9;12)	3580(90°; 3;7.5) 3516(25°; 2;0.5) 3365(- ; 5; w.)	3576(52°; 4;2.5) 3437(69°; 8;9.1) 3350(31°; 7;2.9)	35	555	15.9
<-X>-Sektor, erhitzt auf 650°C, 6h	3593(90°; 3; w.) 3395(54°;11;5.5)	3581(90°; 2; 3) 3350(- ; 9; w.)	3436(73°; 3;4.4)	14	730	52
Q-647, synthetischer Rauchquarz, getempert 340°C, 7h <z>- Sektor	3612(90°; 2;0.2) 3365(81°; 3;3.6)	3598(90°; 1;0.2) 3304(90°; 4;1.3)	3580(90°; 1; w.)	6	71	11.8
Q-652, grüner Zuchtquarz <c>-Sektor	3580(- ; - ; w.)	3394(- ; - ; w.)		15	9450	630
Q-656, industrieller Zuchtamethyst <z>-Sektor	3585(90°; 3;1.5) 3437(62°; 8;7.7) 3350(21°; 8;3.6)	3580(82°; 2;4.3) 3395(59°; 8; 14) 3305(90°; 4;1.3)	3548(90°; 4; 1) 3366(90°; 4;4.2)	43	195	4.5
<r>-Sektor	3593(90°;12;3.5) 3437(68°;14; 56) 3350(25°;12; 11)	3580(83°; 5; 17) 3395(53°;10; 47)	3547(90°; 4;1.4) 3365(90°; 3;1.3)	150	586	3.9
(b) Kristallplatten senkrecht zur c-Achse geschnitten, Durchstrahlungsrichtung parallel c, Messung bei Tieftemperatur						
Q-89, Drusen-Amethyst <r>-Sektor, verzwillingt	3600(- ; 2; w.) 3554(- ; 5; w.) 3365(- ; 3; 28)	3594(- ; 2; 6) 3437(- ;12; 24) 3350(- ; 9; w.)	3580(- ; 2;9.6) 3395(- ; 7; 15) 3304(- ; 4;5.8)	150	1270	8.5
<z>-Sektor, unverzwillingt	3600(- ; 3; w.) 3554(- ;12; w.) 3364(- ; 4; 16)	3593(- ; 2;2.7) 3436(- ;12; 38) 3304(- ; 4;3.5)	3580(- ; 4; 24) 3394(- ;10; 45)	155	1500	9.7
Q-97, Zerrkluff-Amethyst <r> + <z> -Sektoren, unverzwillingt	3593(- ; 2;0.2) 3394(- ; 8; 2)	3580(- ; 2; 1) 3365(- ; 3; w.)	3437(- ; 9;1.8)	6	53	8.8
Q-657, industrieller Zuchtquarz <c>-Sektor	3593(- ; 4;1.2) 3515(- ; 7; -) 3365(- ; 4; w.)	3580(- ; 2;3.2) 3436(- ;10; 5)	3573(- ; 3; w.) 3395(- ; 9;5.6)	19	374	19.7
(c) Kristallplatten senkrecht zur c-Achse geschnitten, Durchstrahlungsrichtung parallel c, Messung bei Raumtemperatur mit dem Punktfokuszusatz						
Q-54, Drusen-Amethyst <z>-Sektor, unverzwillingt		3613(- ; 6;0.7)	3585(- ; 8;4.6)	6	196	32.7
<r>-Sektor, unverzwillingt		3613(- ; 9;3.4)	3585(- ; 9; 21)	26	706	27.2
<r>-Sektor, verzwillingt		3613(- ; 9;4.7)	3585(- ; 6; 27)	33	736	22.3

Die Lage der Banden und deren Charakterisierung (θ , δ , $c_{s,i}$) deckt sich mit Angaben aus der Literatur (/98/, /106/, /107/). Für natürliche Quarze ist die Genese (Drusen- oder Zerrklut-quarze s. S. 12) maßgeblich, besonders was die Konzentrationen $c_{s,i}$, c_u anbetrifft. Dies zeigt der Vergleich von Q-89 und Q-97.

Bei synthetischen Quarzen sind die Art und Konzentration von Mineralisator und Dotierungszusätzen die wichtigsten Parameter. Am meisten unterscheiden sich daher die in alkalischen Zuchtlösungen gewachsenen Quarze von dem in NH_4F -Lösung gewachsenen Quarz QH-AF-9, der sich durch scharfe Banden bei hohen Wellenzahlen auszeichnet, die sich auch bei Raumtemperatur nur wenig verbreitern (s. Bild 22).

Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist festzuhalten, daß struktureller Einbau und Einschluß von Wasser wie bei den anderen Verunreinigungen auch (s. chemische Analysen in Tabelle 6) wachstumssektorenabhängig sind. Dies ist die Folge der flächenspezifischen Anlagerungsprozesse beim Wachstum. Diese Abhängigkeit wird in der Literatur bisher nicht ausreichend berücksichtigt, da die Messungen meist nicht gefügeaufgelöst sondern pauschal an den Kristallen vorgenommen werden.

Die Messung an einer keimnahen und keimfernen Region des $\langle c \rangle$ -Wachstumssektors von Q-643 zeigt, daß die Wasseraufnahme des Kristalls mit fortschreitendem Wachstum abnimmt. Über diese Beobachtung wird auch in anderen Arbeiten berichtet.

Beim Erhitzen des wasserreichen $\langle -X \rangle$ -Sektors von Q-643 über 600°C kommt es zur Ausscheidung des Wassers in Form von Einschlüssen, die das Licht streuen. Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß sich H_2O aus strukturellen Si-OH -Defekten abscheidet, da die Konzentration c_s abnimmt (s. Diskussion S. 69). Der überproportionale Anstieg von c_u beim Erhitzen kann darauf zurückgeführt werden, daß sich der Schwerpunkt des isotropen Untergrundes beim Erhitzen zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Infolge der höheren IR-Absorption bei niedrigen Wellenzahlen kommt es zu dem überproportionalen Anstieg in c_u (vgl. S. 75).

Die im synthetischen Rauchquarz Q-647 dominierenden Banden bei 3365cm^{-1} und 3304cm^{-1} , die wie beschrieben auf Al-OH -Defekten beruhen, finden sich auch als schwächere Banden in den Amethysten. Al^{3+} und Fe^{3+} konkurrieren um die Substitution des Si^{4+} .

Alle bisherigen Berechnungen basieren auf der Voraussetzung, daß die IR-Spektren der trigonalen Symmetrie des Quarzes entsprechend den Formeln für einachsige Kristalle gehorchen (z. B. bei der Berechnung des Orientierungsfaktors γ). In bestimmten Wachstumssektoren kommt es als Folge wachstums-kinetischer Prozesse zu einer Ungleichverteilung von Fe^{3+} und Al^{3+} auf die drei kristallographisch äquivalenten Plätze. Diese Ungleichverteilung wird in Kap. 7.2. mit der Elektronen-Spin-Resonanz quantitativ nachgewiesen. Für die IR-Spektren bedeutet dies, daß die Ungleichverteilung der Al-OH und Fe-OH -Defekte eine Abweichung der korrespondierenden IR-Banden von der optischen Einachsigkeit verursacht.

Meßtechnisch können solche Abweichungen mit geringem Aufwand durch Messung an (0001)-Platten mit polarisiertem Licht untersucht werden. Bei optisch einachsigen Kristallen ist die Schnittfläche der Absorptionsindikatrix mit der (0001)-Ebene ein Kreis. Die optische Aktivität des Quarzes kann im Infraroten vernachlässigt werden: bei der Wellenlänge $\lambda=2.5\mu\text{m}$ wird die Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes bei Durchstrahlung //c um $0.97^\circ/\text{mm}$ gedreht.

Die eigenen Untersuchungen an Rhomboedersektoren des Zucht-amethysten Q-656 ergaben keine Abweichungen. Mittlerweile konnte von Pankrath /32/ für die Al-OH -Banden bei 3365cm^{-1} und 3304cm^{-1} die Verletzung der optischen Einachsigkeit nachgewiesen werden.

Die anderen Banden, bei denen H^+ - oder Alkali-Ionen in der Nachbarschaft der (OH)-Defekte vorliegen, zeigen diese Symmetriereduzierung nicht. Daraus kann geschlossen werden, daß die Wachstumstemperaturen ausreichen, um die Gleichverteilung dieser auf Zwischenplätzen sitzenden Ionen durch Diffusion zu gewährleisten.

6. AMETHYST- UND RAUCHQUARZ-FARBZENTREN

Der strukturelle Einbau von Al^{3+} und Fe^{3+} als Punktfehler schafft die atomaren Defekte, die als die Vorläufer der Farbzentren anzusehen sind. Kennzeichnend für Farbzentren ist ihre Bildung aus solchen Punktdefekten (Fremdionen, Leerstellen, Zwischengitter-Atome) durch Einwirkung ionisierender Bestrahlung. Die Übertragung von Elektronen schafft komplementäre Paare von Elektronen (Donator)- und Defektelektronen (Akzeptor)- Zentren. Die entstandenen Farbzentren sind bei ungerader Zahl von Elektronen paramagnetisch und dann sehr gut mit der ESR zu charakterisieren.

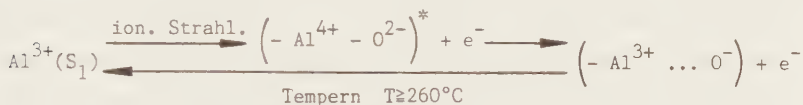
Im Labor lassen sich Rauchquarz-Farbzentren auch elektrolytisch bei Abwesenheit von Wasserdampf im Vakuum erzeugen (/100/, /108/).

Da sie metastabile Zustände repräsentieren, können Farbzentren in der Regel durch Erhitzen, manchmal auch durch Belichtung, zerstört werden. Durch ionisierende Bestrahlung lassen sie sich rückbilden, wenn das Erhitzen nicht zu irreversiblen Änderungen der Vorläufer-Defekte (z. B. zu Ausscheidungen) geführt hat. Diese reversible Entfärbung ist beim Rauchquarz-Farbzentrum durch Tempern oberhalb etwa 260°C , beim Amethyst-Farbzentrum oberhalb etwa 330°C möglich.

Bei der Rekombination der Elektronen- und Defektelektronen-Paare wird die gespeicherte Energie oft als Thermolumineszenz abgegeben.

Farbzentren lassen sich nur in begrenzter Anzahl aus den Vorläufer-Defekten erzeugen. Bei Abständen unter 5nm zwischen Elektronen- und Defektelektronen-Zentren kann das Elektron durch den quantenmechanischen Tunneleffekt spontan zum Defektelektronen-Zentrum zurückkehren. Damit sind maximal etwa 100ppm der Defekte in Farbzentren überführbar. Wegen dieser zahlenmäßigen Begrenzung können Farbzentren nur dann eine Verfärbung verursachen, wenn sie infolge erlaubter Elektronenübergänge intensiv absorbieren.

Die Struktur des Rauchquarz-Farbzentruns ist durch eine Vielzahl von Untersuchungen aufgeklärt worden (s. die Übersichtsartikel von Weil /26/, /90/). Vorläufer des Farbzentruns ist substitutiv für Silizium eingebautes Aluminium, das durch benachbarte Alkalien ladungskompensiert wird: $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$, oder in anderer Schreibweise $[\text{AlO}_4/\text{Me}^+]^0$. Bei Einwirkung ionisierender Bestrahlung bildet sich über einen angeregten Zustand ein Defektelektron, das an einem der vier Sauerstoffliganden lokalisiert ist, und zwar an einem nichtbindenden $2p_z$ -Orbital.



Der Verbleib des abgespaltenen Elektrons und die Natur des Akzeptors sind noch ungeklärt.

Wegen der energetischen Instabilität des O^{2-} -Ions gibt es im Quarz eine ganze Reihe paramagnetischer Zentren mit der Basisstruktur $(\text{Al}^{3+} \dots \text{O}^{2-})$. Als Beispiel sei der natürliche Citrin genannt, bei dem ein benachbarter, noch unidentifizierter Defekt die Lokalisierung des Defektelektrons an einem der vier Sauerstoffliganden erzwingt (/23/, /28/).

Beim Rauchquarz-Zentrum ist das Defektelektron nur bei tiefen Temperaturen an einem der zwei äquivalenten Sauerstoffliganden mit dem längeren Bindungsabstand zum Al^{3+} lokalisiert /90/.

Die Ausbildung der Rauchquarz-Zentren ist an zusätzliche Bedingungen gebunden, da temperaturabhängige Konkurrenzprozesse eine Rolle spielen (/100/, /110/). Unterhalb 200K sind die $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ -Defekte nicht in stabile Farbzentren überführbar, da die nicht mehr zur Ladungskompensation benötigten Alkali-Ionen nicht wegdiffundieren können.

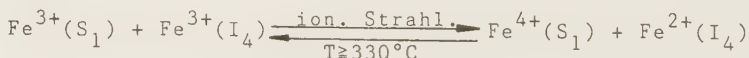
Bestrahlung bei Raumtemperatur erzeugt neben den Farbzentren auch in Konkurrenz Proton-kompensierte $\text{Al}^{3+}(\text{S}_2)$ -Defekte (in anderer Schreibweise auch Al-OH oder $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$). Diese Defekte sind an ihren IR-Banden bei 3304cm^{-1} und 3365cm^{-1} zu identifizieren (s. Kap. 5.3.).

$\text{Al}^{3+}(\text{S}_2)$ -Defekte sind nur bei tiefen Temperaturen (77K) in Farbzentren überführbar, wandeln sich aber bei Temperaturerhöhung ab 130K wieder in S_2 -Defekte um. Eine geringe Anzahl von Farbzentren bleibt bei Raumtemperatur erhalten. Diese verbleibenden Farbzentren sind aber, wenn man die Überlegungen von Seite 18 hinzuzieht, als in geologischen Zeiten instabil anzusehen. Die Stabilität der S_2 -Defekte gegenüber Bestrahlung bei gewöhnlichen Temperaturen wird ausgenutzt, indem Alkalien elektrolytisch gegen H^+ ausgetauscht werden, um Schwingquarze durch Bildung von S_2 -Defekten gegen Farbzentrenbildung bestrahlungsresistent zu machen.

Die S_2 -Defekte sind bis etwa 340°C stabil, dann werden die Alkali-kompensierten $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ -Defekte rückgebildet.

Auch wenn die Struktur der Farbzentren bekannt ist, ist es nicht ohne weiteres möglich, die optischen Absorptionsbanden bestimmten elektronischen Übergängen an den Zentren zuzuordnen. Nach dem Modell von Schirmer werden die drei für die Rauchverfärbung verantwortlichen Absorptionsbanden A_1 , A_2 , A_3 durch lichtinduzierte Übergänge des Defektelektrons zwischen den am Al^{3+} -Ion benachbarten O^{2-} -Ionen verursacht.

Das Modell des Amethyst-Farbzentrums stammt von Lehmann /48/. Als Vorläufer des Farbzentrums sind der Einbau von dreiwertigem Eisen substitutiv für Silizium mit Alkali-Kompensation $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$ und interstitiell als $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$ anzusehen. Durch ionisierende Bestrahlung findet ein Elektronenübergang zwischen den beiden Defekten statt, das Farbzentrum wird aktiviert und ist reversibel ausbleichbar.



Die bei Bestrahlung erreichbare Farbtiefe bestimmt sich also aus dem in geringerer Konzentration vorhandenen Defekt (S_1 oder I_4). Analog den Verhältnissen beim Rauchquarz-Zentrum erzeugt die ionisierende Bestrahlung als Konkurrenzprodukt zu den Farbzentren auch zusätzlich zu bereits vorhandenen weitere

Proton-kompensierte $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_2)$ -Defekte. Die Konzentration der aus den S_1 -Defekten gebildeten nicht in Farbzentren überführbaren S_2 -Defekte nimmt mit dem Wasserstoffgehalt des Kristalls zu. Die Bildung von S_2 -Defekten bei Bestrahlung und die Rückbildung der S_1 -Defekte bei Tempern ist aus Tabelle 8 (s. S. 95) ersichtlich.

Die Temperaturstabilität des Farbzentrums ist abhängig vom Fehlergefüge des Kristalls und damit von den Wachstumsbedingungen. Sie ist in Zerrkluft-Amethysten höher als in Drusen-Amethysten /33/.

Nach neueren Untersuchungen (Stegger /111/) ist nur der S_1 -Defekt mit interstitiellem Li^+ als Ladungsausgleich in das Farbzentrum überführbar. Dies Ergebnis wurde durch elektrolytischen Austausch der Alkalien erhalten. Für die Amethystfärbung ist nach diesem Modell allein das $\text{Fe}^{4+}(\text{S}_1)$ verantwortlich. Das wurde durch unabhängige Untersuchungen von Cox /112/ bestätigt.

Demgegenüber ist die Identifizierung des I_4 -Zentrums als interstitielles Eisen in verzerrt tetraedrischer Koordination umstritten. Weil /90/ folgert aus ESR-Messungen, daß es sich um substitutiv für Si eingebautes Eisen mit statistischem Ladungsausgleich handelt. Neuere Untersuchungen unterstützen die strukturelle Erklärung des I_4 -Zentrums von Weil. Nienhaus /33/ konnte zeigen, daß die Verbreiterung der ESR-Signale von den S_1 -Zentren, wie zu fordern, mit der durch γ -Strahl-Diffraktometrie gemessenen Mosaikstruktur korreliert ist. Aus dem stärker verbreiterten Signal des I_4 -Zentrums muß auf eine größere Fehlordnung in der Umgebung des Fremdions geschlossen werden. Dies kann als Folge eines statistischen Ladungsausgleichs gedeutet werden. Hiermit verträglich ist die Beobachtung, daß die im Vergleich zu Zerrkluft-Amethysten wesentlich stärker gestörten Drusen-Amethyste mehr $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$ enthalten.

Die eigenen quantitativen Messungen der Verteilung des Eisens auf die drei kristallographisch äquivalenten Plätze zeigen in allen Wachstumssektoren eine große Übereinstimmung von

S_1 -, S_2 - und I_4 -Defekten (s. Bild 29). Dies ist für die S_1 - und die S_2 -Defekte zu erwarten, da beide Defekte auf substitutiv eingebautes Eisen zurückgehen. Für interstitiell eingebautes Eisen wäre eine solche Übereinstimmung nur mit einem gekoppelten Einbau zu erklären.

Durch die Zucht von Amethysten in Nährlösung mit NH_4F als Mineralisator konnte das Modell des Amethyst-Farbzentrums präzisiert werden. Der $\langle r \rangle$ -Wachstumssektor des Zuchtamethysten QH-AF-36 ist bei ionisierender Bestrahlung durch Bildung von $Fe^{4+}(S_1)$ tiefviolett verfärbbar. Mit der ESR konnten eine hohe Konzentration der S_1 -Vorläuferzentren, aber keine I_4 -Zentren nachgewiesen werden (s. Tabelle 8 auf Seite 95). Aus diesem experimentellen Befund folgt, daß außer den I_4 -Zentren auch andere Defekte als Elektronenakzeptoren wirken können. Dies war von Lehmann /48/ aufgrund des seltenen Vorkommens von Amethysten mit anormalen Eigenschaften, wie z.B. Entfärbung durch Tageslicht, vermutet worden. Der Beweis konnte aber bisher nicht angetreten werden, da weder natürliche noch synthetische Amethyste mit ausschließlichem Einbau des Eisens als $Fe^{3+}(S_1)$ verfügbar waren. Beim Wachstum des Kristalls QH-AF-36 ist neben dem NH_4F -haltigen chemischem Milieu besonders die niedrige Wachstumsgeschwindigkeit außergewöhnlich.

Auch in den natürlichen Amethysten Q-89, Q-97 konnten, allerdings bei generell geringeren Eisenkonzentrationen nur S_1 -Defekte nachgewiesen werden.

Die ionisierenden Bestrahlungen zur Entwicklung der Amethyst- und Rauchquarz-Farbzentren für nachfolgende Untersuchungen wurden sämtlich mit ^{60}Co -Strahlung¹⁾ einer Dosis von 3Mrad vorgenommen. Diese Dosis entspricht nach Literaturangaben in beiden Fällen der Sättigungsbestrahlung, oder liegt darüber.

¹⁾ Dem MPI-Institut für Strahlenchemie in Mülheim/Ruhr sei für die Durchführung der Bestrahlungen gedankt.

7. INHOMOGENE VERTEILUNG VON FREMDIONEN IN DEN WACHSTUMSSEKTOREN

Die Verunreinigungen sind im Quarz nur selten über den gesamten Wachstumssektor homogen verteilt. Als Folge von Wachstumsprozessen kommt es zu Anreicherungen eingebauter Verunreinigungen, wobei Al und Fe hinsichtlich ihrer Menge und Bedeutung dominieren.

Zeitliche und örtliche Schwankungen von Temperatur und Konzentration führen beim Wachstum zu einer Zonierung des Kristalls, auch Wachstumsstreifung genannt. Die Wachstumsbänder entsprechen der Wachstumsfront des Kristalls zum Zeitpunkt der Fluktuation. Eine Zonierung ist durch Schwankungen der Farbintensität zu erkennen, wenn Farbzentren vorhanden sind (Bild 14(e), Bild 15(f)). Der wechselnde Verunreinigungsgehalt führt zu lokalen Änderungen der Zelldimensionen, die mit der Röntgentopographie nachweisbar sind. In Bild 15(e) sind die Wachstumsbänder besonders gut im Keim und im $\langle r \rangle$ -Wachstumssektor zu erkennen. Eine Veröffentlichung, in der das zelluläre Wachstum von Quarz mit der Röntgentopographie untersucht wird, befindet sich in Vorbereitung /113/.

Die Zonierung von eingebauten (OH)-Defekten läßt sich durch IR-Spektroskopie mit lokaler Auflösung nachweisen. Erhitzen über 600°C macht die Zonierung durch die Bildung von Wasserausscheidungen in Form von trübenden Einschlüssen sichtbar.

Beim zellulären Wachstum der $c(0001)$ -Fläche von Zuchtquarzen (s. dazu Bild 9 auf Seite 36) wird in den Zellwänden eine Erhöhung der Verunreinigungskonzentration beobachtet. Diese Erhöhung ist in der Literatur mehrfach aufgrund der stärkeren Strahlungsverfärbung und der stärkeren Ätzbarkeit des Materials aus den Zellwänden sowie durch röntgentopographische Untersuchungen nachgewiesen worden. Für den ungleichmäßigen Einbau sind die Segregation und Querdiffusion der Verunreinigungen in der Grenzschicht bei vergrößerter Wachstumsfront verantwortlich. Die theoretische Diskussion des Phänomens findet sich in Kap. 3.3. (siehe besonders Bild 11).

7.1. Fehlerspezifität des Verunreinigungs-Einbaus

Der Verunreinigungs-Einbau im wachsenden Kristall ist von anderen, bereits vorhandenen Kristallbaufehlern abhängig. Genannt seien die Dekoration von Versetzungen mit Verunreinigungen sowie deren Akkumulation an Makrodefekten, wie z. B. Rissen. Auf die Zusammenhänge mit der polysynthetischen Verzwillingung nach dem Brasilien-Gesetz soll näher eingegangen werden.

Wie aus der Diskussion in Kap. 3.1. hervorgeht, ist die Brasilien-Verzwillingung charakteristisch für Kristalle aus Trusen. Sie ist auf den Wachstumssektor des positiven Rhomboeders $\langle r \rangle$ beschränkt. Im Schliff senkrecht zur c-Achse zeigt sich die typische Dreifelder-Teilung (s. Bild 4(b)). Die Zwillingsgrenzen löschen unter gekreuzten Polarisatoren aus, weil das Licht gleiche Strecken in Rechts- und Links-Quarz zurücklegt (Brewster-Bänder). Die Brasilien-Verzwillingung ist eine Wachstums-Verzwillingung. Nach dem strukturellen Modell von McLaren /21/ ist das positive Rhomboeder r die Verwachsungsebene. Die Verzerrungsenergie ist für diese Ebene infolge der guten Passung der Sauerstoff-Atomlagen minimal. Während des Wachstums der r -Fläche wechseln etwa 0.1 μm dicke Lamellen von Rechts- und Linksquarz miteinander ab. In den Zwillingsgrenzen sind die Strukturen um den Vektor $\vec{x} = \pm 1/2 [11\bar{2}0]$ verschoben. Da hierdurch die diffusionsfördernden Strukturkanäle parallel zur c-Achse versperrt werden, wird die Beobachtung erklärt, daß in polysynthetisch verzwillingten Amethysten kein elektrolytischer Ladungsaustausch möglich ist (18/, /95/).

Die hydrothermalen Synthesen ergaben, daß die polysynthetische Brasilien-Verzwillingung nur bei Zusatz von Eisen zur Wachstumslösung auftritt. Die Tendenz zur Verzwillingung des $\langle r \rangle$ -Sektors ist bei Zucht mit NH_4F als Mineralisator besonders ausgeprägt. Bild 24(a) zeigt den Zuchtkristall QH-AF-36, der auf einem unverzwillingten r -Keim gezüchtet wurde. In anderen Sektoren vermag sich die feinlamellare, polysynthetische

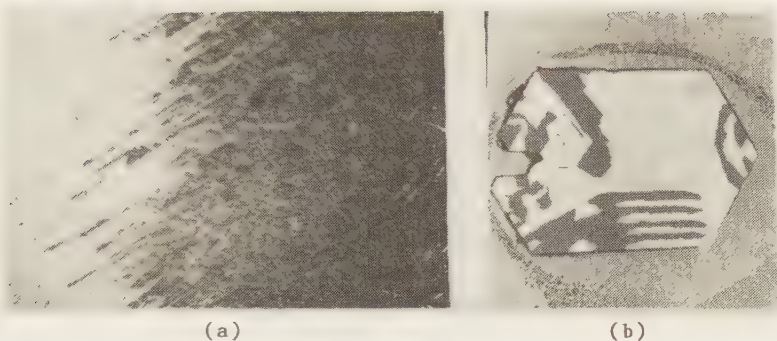


Bild 24. (a) Dünnschliff senkrecht zur optischen Achse aus dem Zucht-Amethysten QH-AF-36. Unter teilgekreuzten Polarisatoren wird die polysynthetische, feinlamellare Brasilien-Verzwillung deutlich. Lange Bildkante: LBK=3.44mm.
(b) Dünnschliff senkrecht zur optischen Achse aus dem Zuchtkristall QH-AF-26. Lange Bildkante: LBK=17.1mm.

Verzwilligung nicht auszubilden. Bei Zucht auf einer c-Keimplatte aus einem natürlichen, verzwilligten Amethysten sind im $\langle c \rangle$ -Sektor des Kristalls QH-AF-26 nur noch grobe Brasilien-Zwillinge zu erkennen (s. Bild 24(b)). Auch bei Zucht mit K_2CO_3 als Mineralisator wird die polysynthetische, feinlamellare Verzwilligung nur bei Eisenzusatz beobachtet. Ähnliches wird von anderen Autoren berichtet /21/.

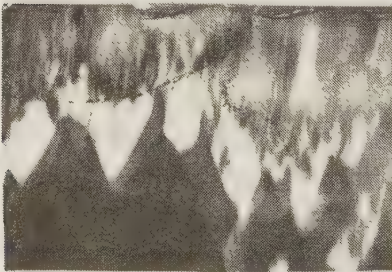
Infolge des geringen Kenntnisstandes über die atomaren Prozesse bei Anlagerung und Einbau kann noch kein Modell vorgestellt werden, welches die auslösende Wirkung des Eisens für die Brasilien-Verzwilligung erklärt.

Kristalle, die auf z-Keimen in Gegenwart von Eisen gezüchtet werden, zeigen ein interessantes Phänomen. Im Sektor des negativen Rhomboeders entstehen Dauphiné-Zwillinge, die bevorzugt von Störungen (Befestigungsdraht, Einschlüsse) ausgehen und sich keilförmig ausbreiten. Da die Dauphiné-Verzwilligung die z-Fläche in eine r-Fläche überführt, wird zusätzlich eine auf das Dauphiné-verzwilligte Material begrenzte Brasilien-Verzwilligung beobachtet (s. Bild 25).

In den beiden Dünnschliffen sind die Dauphiné-verzwilligten Bereiche durch ihren Kontrast zu erkennen, da sie einen anderen Wachstumssektor repräsentieren (s. S. 49). Der Kontrast beruht auf der Symmetrieeinniedrigung durch den Fremdstoffeinbau (zur Erklärung s. Seite 117). Das Eisen substituiert die drei kristallographisch äquivalenten Positionen in ungleichem Maße. Diese Ungleichverteilung ist abhängig vom vorliegenden Wachstumssektor (s. Kap. 7.2.). Dauphiné-Zwillinge allein sind optisch nicht nachweisbar.

Im industriellen Zuchtamethyst Q-656 (K_2CO_3 -Mineralisator) sind die Dauphiné-Keile an ihrer höheren Farbintensität zu erkennen, im Kristall QH-AF-40 (NH_4F -Mineralisator) lassen sich nur diese Keile verfärben und das Material aus dem umgebenden $\langle z \rangle$ -Sektor bleibt unverfärbt.

Zwillingsgrenzen dienen als bevorzugte Anlagerungsstellen für Verunreinigungen. Dies wird durch die höhere Farbtiefe in den polysynthetisch verzwilligten Bereichen angezeigt, so zum Beispiel beim Drusen-Amethysten Q-54. Die Anreicherung von Fe und H in den Brasilien-Zwillingsgrenzen wurde mit Transmissions-Elektronenmikroskopie nachgewiesen (/21/, /101/).



(a)



(b)

- Bild 25. (a) Dünnschliff senkrecht zur optischen Achse aus dem Zucht-Amethysten QH-AF-40. Unter teilgekreuzten Polarisatoren erkennt man die auf den Dauphiné-verzwilligten Bereich begrenzte polysynthetische Brasilien-Verzwilligung. Lange Bildkante: LBK=3,44m.
- (b) Dünnschliff senkrecht zur optischen Achse aus dem industriellen Zucht-Amethysten Q-656 mit dem gleichen Phänomen. Lange Bildkante: LBK=8,35mm.

Schlössin und Lang konnten mittels Absorptions-Röntgentopographie zeigen, daß das Eisen in den Zwillingsgrenzen in höheren Konzentrationen vorliegt /114/.

Auch der in natürlichen Quarzen vorkommende Lamellenbau wird durch Wachstumsfehler verursacht. In den nach Bestrahlung rauchfarbigen Lamellen finden sich höhere Verunreinigungskonzentrationen als in klaren Nachbarbezirken (Bambauer /13/).

7.2. Bestimmung der Ungleichverteilung von Fe und Al auf den drei kristallographisch äquivalenten Plätzen mit der ESR

Die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) ist die wichtigste Methode, um Art, Menge und Verteilung der eingebauten paramagnetischen Defekte quantitativ zu messen. In dieser Arbeit wird die ESR eingesetzt, um den strukturellen Einbau von Fe und Al als Funktion der Wachstumsbedingungen zu untersuchen. Dabei dienen die folgenden paramagnetischen Defekte als Sonden:

$\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$: substitutives Eisen mit Ladungskompensation durch ein benachbartes Alkali-Ion

$\text{Fe}^{3+}(\text{S}_2)$: substitutives Eisen mit Ladungskompensation durch ein benachbartes Proton

$\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$: Eisen auf Interstitien mit verzerrt tetraedrischer Koordination oder substitutives Eisen mit statistischem Ladungsausgleich (Diskussion S. 83)

Das substitutiv eingebaute $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ stellt für sich allein keinen paramagnetischen Defekt dar. Erst die Ausbildung des Rauchquarz-Farbzentrums durch ionisierende Bestrahlung schafft einen solchen Defekt mit der Erzeugung des Defektelektrons an einem der vier Sauerstoff-Liganden (s. Kap. 6.).

Das Meßprinzip der ESR beruht darauf, daß vorher entartete Energieniveaus der Zentren im magnetischen Feld B_0 durch den Zeeman-Effekt aufspalten. Dies zeigt Bild 26 am Beispiel des $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$. Fe^{3+} ist ein $3d^5$ -Ion, das in oktaedrischer und

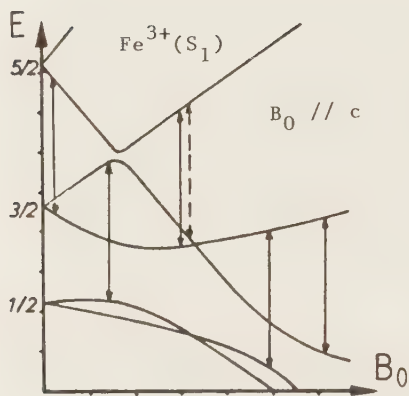


Bild 26.

Nullfeldaufspaltung des $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$. Bei Anlegen eines Magnetfeldes parallel zur c-Achse spalten die Kramers-Dubletts weiter auf. Eingezeichnet sind die bei einer festen Frequenz induzierten Übergänge (der Literatur entnommen).

tetraedrischer Koordination im ${}^6\text{S}_{5/2}$ -Grundzustand vorliegt (high-spin). Der Bahndrehimpuls ist durch das Kristallfeld ausgelöscht. Der Grundzustand spaltet im Feld der Liganden in drei Niveaus (Kramers-Dubletts) auf. Die noch verbleibende Entartung wird bei Anlegen des äußeren Magnetfeldes aufgehoben. Durch Einstrahlung geeigneter Energie $E=h \cdot \nu$, die im Mikrowellenbereich liegt, werden Übergänge zwischen den aufgespaltenen Niveaus induziert. Durch kurzreichweitige Spin-Spin-Wechselwirkungen mit benachbarten Elektronen- oder Kern-Spins können die Niveaus weiter beeinflusst werden. Im Resonanzfall gilt die Gleichung:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0$$

Experimentell hält man die Mikrowellenfrequenz konstant und variiert das äußere Magnetfeld B_0 . Bei Resonanz läßt sich für ein gegebenes ESR-Signal aus dem gemessenen Magnetfeld der g-Faktor bestimmen. Ein freies Elektron besitzt den quantenelektrodynamisch berechneten Landé-Faktor $g_{\text{frei}}=2.0023$. Für Zentren mit niedriger als kubischer Punktsymmetrie ergeben sich Abweichungen. Der g-Faktor ist richtungsabhängig und hängt von der Orientierung des äußeren Magnetfeldes ab. Aus der Lage der Halbachsen des g-Tensors im Kristall und dem

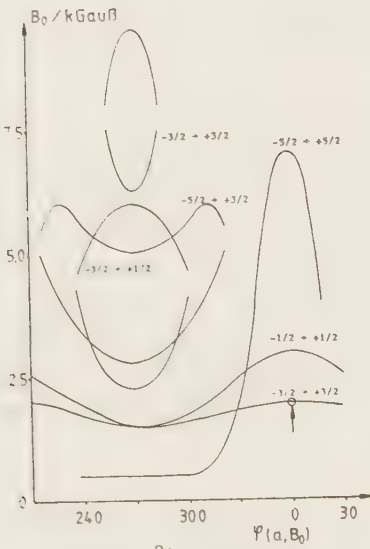
Vergleich mit möglichen Punktsymmetrieen und Bindungsrichtungen lassen sich Rückschlüsse über die Struktur von paramagnetischen Defekten ziehen.

Die ESR-Spektren der hier untersuchten Defekte $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$, $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_2)$, $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$ und des Rauchquarz-Zentrums mit einem Defektelektron benachbart zum $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ sind vollständig charakterisiert (/23/, /90/, /109/). Mit diesem Wissen lassen sich die genannten Defekte anhand ihrer Rotationsdiagramme (Bild 27, 31) identifizieren, und ihre Verteilung läßt sich als Funktion der Wachstumsbedingungen studieren. Die Rotationsdiagramme gestatten es, für eine bestimmte Orientierung von Kristall und Magnetfeld die Lage der ESR-Resonanzsignale zu bestimmen. Die Halbachsen des g-Tensors entsprechen den Extrema in den Rotationskurven.

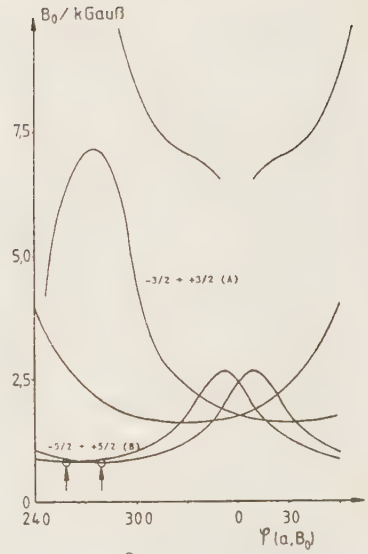
Die ESR-Messungen werden zweckmäßigerweise durch Drehen der Proben um die c-Achse bei feststehendem äußeren Magnetfeld vorgenommen. Es wird mit der Mikrowellenfrequenz des X-Bandes gearbeitet ($\nu \approx 9.5$ GHz). Die Proben haben zylindrische Geometrie (Höhe etwa 4mm, Durchmesser etwa 3mm). Die Zylinderachse liegt parallel zur c-Achse (Abweichung unter 1°). Näheres zur orientierten Präparation findet sich in Kapitel 2. Die erforderliche Probengröße gestattet die Entnahme aus den einzelnen Wachstumssektoren. Die Proben werden auf einen Kieselglasstab aufgeklebt und in die Mitte des Resonators gebracht. Stab und Kleber sind frei von störenden Verunreinigungen.

Die zylindrische Probengeometrie ergibt sich aus der axialen Symmetrie des Feldes im Resonator. Das Einführen der Probe in den Hohlraumresonator führt wegen der Absorption zu einer leichten Verstimmung. Wird die Probe gedreht, wie es zum Beispiel für die Bestimmung der Ungleichverteilung erforderlich ist, so lassen sich konstante Versuchsbedingungen nur mit einer rotationssymmetrischen Probe erreichen¹⁾.

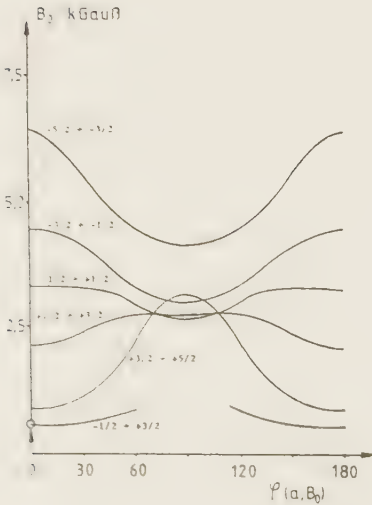
¹⁾ Die ESR-Messungen des Rauchquarz-Zentrums wurden bei Prof. Schirmer, Fachbereich Physik der Universität Osnabrück, durchgeführt, die Messungen am Fe^{3+} bei Prof. Lehmann, Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster. Ein Teil der Messungen am Fe^{3+} hat Herr Dipl. Chem. P. Stegger für mich vorgenommen. Ihnen sei für die Unterstützung gedankt.



(a) $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$ -Zentrum



(b) $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_2)$ -Zentrum



(c) $\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$ -Zentrum

Bild 27.

ESR-Rotationsdiagramme für die untersuchten Fe^{3+} -Defekte bei Drehung der Proben um die c-Achse (der Literatur entnommen). Das äußere Magnetfeld B_0 wird senkrecht zur c-Achse angelegt. Auf der Abszisse ist der Winkel zwischen a-Achse und Magnetfeld abgetragen. Die Orientierungen für die quantitativen Messungen sind eingezeichnet.

Der Nachweis eines bestimmten Defekts hängt empfindlich von der Schärfe des ESR-Signals ΔB_0 ab. Die Konzentration des Defekts ist proportional zu dem Produkt aus der Höhe H des ESR-Signals und dem Quadrat der Breite $c \propto H \cdot \Delta B_0^2$. Bei festgehaltener Konzentration verschwinden die Signale daher mit zunehmender Verbreiterung im Untergrund. Die Verbreiterung resultiert aus der magnetischen Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit benachbarten Spins, aus dynamischen Effekten oder aus der inhomogenen Verbreiterung durch Kristallbaufehler.

Die Wechselwirkung mit benachbarten Kernspins ist im nicht verunreinigten Quarz minimal, da von den Atomen der Wirtstruktur nur die Isotope ^{29}Si (4.7% Häufigkeit) und ^{17}O (0.04% Häufigkeit) einen von Null verschiedenen Kernspin besitzen. Das ESR-Spektrum des $(\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)-\text{e}^+)$ - Rauchquarz-Zentrums ist infolge des Kernspins des ^{27}Al (100% Häufigkeit) sehr komplex und besteht aus mehreren Linien (Bild 32).

Dynamische Effekte, wie innere Bewegungen und Relaxationseffekte, sind für Quarz bedeutend, können aber durch Messung bei tiefen Temperaturen vermindert werden. Eine kurze Spingitter-Relaxationszeit bewirkt aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation eine Verbreiterung der Energieniveaus. Das Fe^{3+} -Ion mit seiner großen Relaxationszeit ist aus diesem Grunde bereits bei Raumtemperatur experimentell gut nachweisbar, während Fe^{2+} und Fe^{4+} bei Raumtemperatur keine ESR-Signale mit ausreichenden Intensitäten liefern.

Das Defektelektron beim Rauchquarz-Zentrum ist im Grundzustand an einem der beiden äquivalenten Sauerstoff-Liganden mit dem längeren Bindungsabstand zum Al^{3+} lokalisiert (s. Kap. 6). Die Verbreiterung resultiert hier aus dem thermisch aktivierten Platzwechsel des Defektelektrons zu einem der beiden näheren Sauerstoff-Ionen und damit in den angeregten Zustand. Oberhalb 170K sind keine ESR-Signale mehr nachweisbar /109/. Die Messungen am Rauchquarz-Zentrum erfolgten daher in dieser Arbeit bei 20K (s. Bild 32).

Für die quantitative Untersuchung der Konzentrationsverhältnisse der Defekte wurde eine Meßmethode ausgearbeitet. Die

Intensitäten der ESR-Signale für einen bestimmten Übergang ändern sich mit der Orientierung der Probe, also entlang einer Linie im Rotationsdiagramm. Es ist deshalb wichtig, sich bei den Messungen für einen bestimmten Defekt immer auf denselben Punkt, das heißt auf denselben Übergang und dieselbe Orientierung des Einkristalls zu beziehen. In den Rotationsdiagrammen Bild 27 und Bild 31 sind die Meßpunkte eingezeichnet. Die Proben werden um die c-Achse gedreht, B_0 liegt stets senkrecht zur c-Achse:

$\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$: Maximum des $(-3/2 \rightarrow +3/2)$ -Übergangs bei etwa 1900 Gauß, B_0 ist parallel zur a_1 -Achse

$\text{Fe}^{3+}(\text{S}_2)$: Mittelwert der beiden Minima des $(-5/2 \rightarrow +5/2)$ -Übergangs bei etwa 800 Gauß, B_0 liegt senkrecht zu $a_1 \pm 10^\circ$

$\text{Fe}^{3+}(\text{I}_4)$: Minimum des $(-1/2 \rightarrow +3/2)$ -Übergangs bei etwa 600 Gauß, B_0 liegt parallel zur a_1 -Achse

$\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)\text{-e}^+$: Minimum des $(-1/2 \rightarrow +1/2)$ -Übergangs bei etwa $g=2.006$, B_0 liegt senkrecht zur a_1 -Achse

Die Auswahl dieser Punkte ist pragmatischer Natur. An den Extrema der Rotationskurven bewirken kleine Orientierungsverkippen der Kristalle nur minimale Änderungen der ESR-Intensität. Die ausgewählten Punkte liegen in einem Meßbereich, der frei ist von fremden störenden Übergängen und liegen nahe genug beieinander, um sie in einem einzigen Meßdurchgang zu erfassen.

Die Intensitäten der so gewonnenen ESR-Signale stehen in einem festen, aber unbekannten Verhältnis zur absoluten Konzentration der Defekte. Es sind daher nur relative Aussagen über Besetzungsverhältnisse möglich. Die Meßmethode bringt es mit sich, daß quantitative Aussagen mit einem Fehler unter $\pm 3\%$ nur möglich sind, wenn die Messungen hintereinander bei unveränderter Einstellung des Geräts erfolgen. Die Intensität eines ESR-Signals ist von einer ganzen Reihe apparativer Parameter und von Justiervorgängen abhängig, so daß man eine aufwendige

Meßanordnung (Doppelresonator mit Standardprobe) benötigt, um eine Wiederholgenauigkeit von ungefähr $\pm 20\%$ zu erreichen (Tascon /89/). In Tabelle 8 sind die relativen Konzentrationsverhältnisse der S_1 -, S_2 - und I_4 -Defekte für die untersuchten Kristalle angegeben. Das Material stammt aus den genannten Wachstumssektoren. Bei vorliegender Ungleichverteilung auf die drei äquivalenten Plätze ist der am stärksten besetzte Platz in die Berechnung eingegangen (s. Tabelle 9).

Tabelle 8. Relative Konzentrationsverhältnisse der Defekte $Fe^{3+}(S_1)$, $Fe^{3+}(S_2)$ und $Fe^{3+}(I_4)$ für die am stärksten besetzte Plätze.

Kristall, Wachstumssektor	$c(S_1)$	$c(S_2)$	$c(I_4)$
QH-AF-9, Zuchtamethyst, unverzwilligt, <c>-Sektor, unbestrahlt	1	: 0.05	: 0.04
QH-AF-13, Zuchtkristall, unverzwilligt, <c>-Sektor, bestrahlt, getempert und entfärbt	<0.2	: <0.3	: 1
QH-AF-36, Zuchtamethyst, Brasilien-verzwilligter <r>-Sektor, unbestrahlt	1	: <0.002	: <0.002
QH-AF-40, Zuchtamethyst, Dauphiné- und Brasilien-verzwilligte <z>- und <r>-Sektoren, unbestrahlt	1	: <0.004	: <0.004
Q-656, industrieller Zuchtamethyst, unverzwilligt, <z>-Sektor, bestrahlt	1	: 0.09	: 0.01
<z>-Sektor, bestrahlt, getempert und entfärbt	1	: <0.008	: <0.01
<r>-Sektor, bestrahlt	1	: 0.04	: 0.013
<r>-Sektor, bestrahlt, getempert und entfärbt	1	: 0.004	: 0.023
<-X>-Sektor, bestrahlt	1	: 0.12	: 0.04
Q-89, Drusen-Amethyst, unverzwilligt, <z>-Sektor, getempert und entfärbt	1	: <0.05	: <0.05
Q-97, Zerrkluft-Amethyst, unverzwilligt, <z>-Sektor, getempert und entfärbt	1	: <0.11	: <0.11
<r>-Sektor, getempert und entfärbt	1	: <0.20	: <0.20
<m>-Sektor, getempert und entfärbt	1	: <0.15	: <0.15

Erläuterung: Konzentrationen, die unter der Nachweisgrenze liegen, sind mit der "<"-Angabe versehen.

Die in Tabelle 8 zusammengefaßten Ergebnisse wurden in einigen voranstehenden Kapiteln als Diskussionsgrundlage benutzt. In den Zuchtamethysten QH-AF-36 und QH-AF-40 sind nur S_1 -Defekte nachweisbar. Die nach Bestrahlung erreichbare Farbtiefe in den $\langle r \rangle$ -Sektoren der genannten Kristalle beweist, daß außer den $Fe^{3+}(I_4)$ -Defekten auch noch andere Defekte als Elektronenakzeptoren des Farbzentrums dienen können (S. 84).

Die Ergebnisse beim Bestrahlen und Tempern des Kristalls Q-656 sind mit dem Farbzentren-Modell nach Lehmann erklärbar.

Ein Teil der S_1 -Vorläuferzentren wird bei Bestrahlung in Proton-kompensierte S_2 -Defekte umgewandelt. Beim Ausbleichen bilden sich die S_1 -Defekte zurück (s. Seite 83). Das S_1/S_2 -Verhältnis nimmt daher beim Ausbleichen der $\langle z \rangle$ - und $\langle r \rangle$ -Sektoren des Kristalls Q-656 zu.

Der $\langle c \rangle$ -Sektor des Kristalls QH-AF-13 ist unverfärbbar (s. Bild 14(c)), da der Wachstumssektor nur $Fe^{3+}(I_4)$ -Defekte enthält und die zur Ausbildung des Farbzentrums erforderlichen $Fe^{3+}(S_1)$ -Defekte fehlen. Der $\langle c \rangle$ -Sektor des Kristalls QH-AF-9 ist demgegenüber tiefviolett verfärbbar. Der Vergleich der Wachstumsbedingungen zeigt, daß bereits geringfügige Änderungen der Wachstumsparameter die Art des Eisen-Einbaus drastisch verändern können. Wie aus Tabelle 2(b) auf Seite 9 hervorgeht, sind die Kristalle im gleichen chemischen Milieu, aber mit unterschiedlichen Drücken, Temperaturgradienten und Kristallisationstemperaturen gezüchtet. Die Beobachtungen bei der Amethyst-Zucht in NH_4F -haltigen Lösungen zeigen, daß für den Einbau des S_1 -Defektes in den Basissektor eine bestimmte kritische Wachstumsgeschwindigkeit nicht überschritten werden darf.

Auch in den hier untersuchten natürlichen Amethysten Q-89 und Q-97 waren nur S_1 -Defekte nachweisbar. Die untersuchten Wachstumssektoren sind unverzwilligt und schwach verfärbt. In stark verzwilligten Sektoren von Drusen-Amethysten sind I_4 - und S_2 -Defekte in der Regel vorhanden /33/.

Beim Kristall Q-656 wurden die relativen Konzentrationsverhältnisse für verschiedene Wachstumssektoren gemessen. Die Art des bevorzugten Einbaus als S_1 -, S_2 - oder I_4 -Defekt verhält sich demnach flächenspezifisch, ist also abhängig von der Indizierung der wachsenden Kristallfläche. Da die Flächen beim Wachstum des Einkristalls identischen Wachstumsbedingungen unterliegen, sind hierfür kinetische Prozesse bei der Anlagerung und dem Einbau an den verschiedenen Flächen verantwortlich. Bisher war durch chemische Analysen nur nachgewiesen worden, daß sich die Gesamtmenge der eingebauten Spurenelemente flächenspezifisch verhält. Die ESR-Untersuchungen am Spurenelement Eisen haben gezeigt, daß die Wachstumsprozesse an den verschiedenen Kristallflächen auch auf die Art der eingebauten Defekte selektiv wirken. Um genauere Aussagen machen zu können, müssen die Messungen auf eine größere Anzahl von Kristallen und deren Wachstumssektoren ausgedehnt werden.

Mit der ESR kann die Verteilung des Eisens auf die drei kristallographisch äquivalenten S_1 -, S_2 - und I_4 -Plätze der Elementarzelle (dreizählige Schraubenachse) getrennt abgefragt werden. Dies ist möglich, weil die drei Plätze durch die Vorzugsrichtung des äußeren Magnetfeldes magnetisch nicht äquivalent sind. Bei Drehung um die c-Achse treten die Signale von den äquivalenten Plätzen nacheinander um jeweils 60° verschoben auf. In den Rotationsdiagrammen (Bild 27) sind die Übergangslinien der besseren Übersicht wegen nur für eine Position eingezeichnet. Die Projektion der Quarzstruktur auf die c(0001)-Fläche in Bild 16 auf Seite 55 läßt die drei kristallographisch äquivalenten Plätze gut erkennen.

Die ESR ist eine lokale Methode, die über das gesamte untersuchte Kristallvolumen mittelt. Die sichere Zuordnung eines ESR-Signals zu einem auf einer bestimmten kristallographischen Position sitzenden Defekt ist an einige Voraussetzungen gebunden, die bei der Auswahl der Proben berücksichtigt werden müssen.

Zunächst ist wichtig, daß die Proben nach Wachstumssektoren

getrennt herauspräpariert werden, damit eine feste Zuordnung zu einer bestimmten Wachstumsfläche existiert. Diese Bedingung ist nur mit unverzwilligten Proben zu erfüllen, da zum Beispiel die Dauphiné-Verzwilligung die Rhomboeder-Flächen r und z miteinander vertauscht. Die Brasilien-Verzwilligung vertauscht zum Beispiel die $(+X)$ - und $(-X)$ -Flächen.

Ein weiteres Problem, das mit der Verzwilligung zusammenhängt ist die Verdoppelung der anisotropen ESR-Signale. Je nach der Lage der Hauptachsen des g -Tensors im Kristall und der Orientierung des äußeren Magnetfeldes werden dann nur die von einem Zwillingsbereich herrührenden Signale gemessen oder es überlagern sich Signale von verschiedenen nichtäquivalenten Plätzen. Das letztgenannte Problem ist besonders für die S_1 - und I_4 -Defekte gravierend, da bei diesen eine Hauptachse parallel zur a -Achse orientiert ist. In die Messungen der Ungleichbesetzung als Funktion der Wachstumsbedingungen wurden daher nur unverzwilligte Kristallpartien einbezogen.

Messungen an einem Brasilien- und Dauphiné-verzwilligten Bereich aus dem $\langle z \rangle$ -Sektor von Q-656 zeigen die Verdoppelung einer ganzen Reihe von ESR-Signalen. Die Satelliten des S_2 -Defektes sind um 18° verschoben. Es wurden keine weiteren Untersuchungen zu diesem Phänomen vorgenommen, da dies den Rahmen der Arbeit sprengen würde. Bei vorliegender polysynthetischer Brasilien-Verzwilligung setzt sich das ESR-Spektrum nicht einfach aus den Volumenanteilen der beiden Zwillinge zusammen, sondern die Zwillingsgrenzen mit ihrer veränderten Struktur beherbergen einen beträchtlichen Teil der Eisen-Defekte. Der Einfluß von Kristallbaufehlern auf die Art der eingebauten Defekte und deren Besetzungsverhältnisse kann mit dem verfügbaren Stand des Wissens noch nicht angegangen werden.

Die ESR-Proben wurden meist aus senkrecht zur c -Achse geschnittenen und polierten Kristallplatten herauspräpariert. An diesen Platten sind verzwilligte Partien leicht durch Ätzen, auf optischem Wege oder durch Röntgentopographie zu identifizieren. Die Proben wurden dann mit einem Diamant-Hohlbohrer aus den unverzwilligten Bereichen herausgebohrt.

Bild 28 zeigt das Ergebnis einer ESR-Messung am $\langle r \rangle$ -Wachstumssektor des getemperten Kristalls Q-656. Aus dem Verhältnis der nach 60° -Drehung um die c-Achse erhaltenen Signale ergeben sich die Besetzungs-Verhältnisse für die drei kristallographisch äquivalenten S_1 -Plätze. Die Messungen werden dabei wieder an den genannten Stellen der Übergangslinien vorgenommen (s. Bild 27). Die Ergebnisse der Messungen an verschiedenen Kristallen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.



Bild 28. ESR-Messung der Ungleichverteilung der $\text{Fe}^{3+}(S_1)$ -Defekte im $\langle r \rangle$ -Wachstumssektor des getemperten Kristalls Q-656. Die Besetzungskonzentrationen auf den drei Plätzen sind proportional zum Produkt aus Höhe mal dem Quadrat der Breite der ESR-Signale. Für die Messung wird der $(-3/2 \rightarrow +3/2)$ -Übergang herangezogen mit $B_0/(a_1, a_2, a_3)$. Die ESR-Signale wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

In den $\langle c \rangle$ -Wachstumssektoren der Zuchtkristalle QH-AF-9, QH-AF-13 und Q-645 ergibt sich im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen von ungefähr 4% eine Gleichverteilung der S_1 -, S_2 - und I_4 -Defekte auf die drei kristallographisch äquivalenten Plätze. Dies ist infolge der Struktur der Phasengrenze von Kristall zu Mutterphase zu erwarten (s. Bild 16, 17).

Bei Anlagerung an $c(0001)$ werden die drei äquivalenten Plätze von der Mutterphase aus in identischer Weise besetzt. Die Topologie ihrer Bindungen im Kristall und zur Mutterphase ist gleich, bis auf die für die isotrope fluide Mutterphase unbedeutende Rotation in der Wachstumsfläche. Die äquivalenten Plätze kommen dabei nacheinander schichtweise zur Anlagerung.

Diese Diskussion ist nur für eine planare Wachstumsfront gültig. Die Vergrößerung der Basisfläche (zelluläres Wachstum) zwingt dazu, die Argumentation zu modifizieren. Bei dem in K_2CO_3 -Lösung gezüchteten Kristall Q-645 sind die Wachstumshügel auf der c -Fläche nur schwach ausgeprägt, so daß die oben ausgeführte Begründung plausibel ist. Die Basisfläche der in

Tabelle 9. Ungleichverteilung der S_1 -, S_2 - und I_4 -Defekte auf die drei kristallographisch äquivalenten Plätze.

Kristall, Wachstumssektor	S_1 -Defekte	S_2 -Defekte	I_4 -Defekte
QH-AF-9, Zuchtamethyst, <c>-Sektor, unbestrahlt	1.0 : 0.97 : 0.98	1.0 : 0.97 : 0.97	0.99 : 0.96 : 0.97
QH-AF-13, Zuchtkristall, <c>-Sektor, getempert	- : - : -	- : - : -	0.98 : 1.0 : 0.96
QH-AF-42, Zuchtamethyst, <ε>-Sektor, bestrahlt	1.0 : 0.38 : 0.47	nicht gemessen	nicht gemessen
Q-645, brauner Zuchtquarz, <c>-Sektor, unbestrahlt	nicht gemessen	nicht gemessen	0.96 : 1.0 : 0.97
Q-656, Zuchtamethyst, <z>-Sektor, bestrahlt	1.0 : 0.06 : 0.46	1.0 : 0.07 : 0.32	1.0 : <0.02 : 0.43
<z>-Sektor, getempert	1.0 : 0.07 : 0.48	- : - : -	- : - : -
<r>-Sektor, bestrahlt	1.0 : 0.20 : 0.11	1.0 : 0.17 : 0.09	1.0 : 0.30 : 0.14
<r>-Sektor, getempert	1.0 : 0.18 : 0.10	- : - : -	1.0 : 0.26 : 0.13
<-X>-Sektor, bestrahlt	1.0 : 0.15 : 0.43	1.0 : 0.32 : 0.53	1.0 : 0.28 : 0.30
Q-69, Drusen-Amethyst, unverzwilligter <z>-Sektor, verfärbt	1.0 : <0.09 : <0.09	- : - : -	- : - : -
Q-97, Zerrklüft-Amethyst, unverzwilligt, <z>-Sektor, getempert	1.0 : <0.08 : 0.48	- : - : -	- : - : -
<r>-Sektor, getempert	1.0 : <0.13 : <0.13	- : - : -	- : - : -
<m>-Sektor, getempert	1.0 : <0.15 : <0.15	- : - : -	- : - : -

Erläuterung: Das "<"-Zeichen bedeutet, daß die entsprechenden Defekte wegen ihrer geringen Konzentration nicht nachgewiesen werden konnten.
Wenn Einzelwerte für die Besetzung eines bestimmten Platzes unter der Nachweisgrenze liegen, ist der Maximalwert mit dem "<"-Zeichen versehen.

NH_4F -Lösung gezüchteten Kristalle wächst jedoch ausgeprägt über Wachstumspyramiden-Elemente $\xi(\bar{2}112)$ (s. Bild 9(b), auf Seite 36). Von der Topologie der Bindungen im Kristall zur Mutterphase ist die Einbausituation bei der ξ -Fläche für die drei kristallographisch äquivalenten Silizium-Plätze deutlich verschieden. Ein SiO_4 -Tetraeder weist mit der Spitze in den Kristall, während die beiden anderen Tetraeder mit der Spitze in die Mutterphase weisen. Um zu überprüfen, ob unter einer ξ -Fläche Gleichverteilung herrscht, wurde der Kristall QH-AF-42 auf einer ξ -Fläche gezüchtet und die Verteilung der S_1 -Defekte im $\langle\xi\rangle$ -Wachstumssektor mit der ESR gemessen. Es wird für einen Platz eine deutliche Einbau-Präferenz nachgewiesen, die beiden anderen Plätze sind etwa gleich besetzt (s. Tabelle 9). Die für die in NH_4F -Lösung gezüchteten Kristalle gemessene Gleichverteilung in den Basissektoren beruht daher auf der Mittelung über mehrere $\langle\xi\rangle$ -Wachstumssektoren. Unter den drei ξ -Flächen der Wachstumspyramiden muß aus Symmetriegründen jeweils ein anderes Tetraeder bevorzugt besetzt werden.

Die Ungleichbesetzung tritt auch bei Anlagerung an andere Flächen niederer Symmetrie auf. Hiervon sind besonders die Rhomboederflächen betroffen. Bild 17 auf Seite 56 zeigt die Topologie der Bindungen in der Grenzschicht. Die Wachstumschichten werden durch die PBC-Vektoren festgelegt. Für das positive Rhomboeder r sind bei Betrachtung der drei kristallographisch äquivalenten Silizium-Plätze drei Situationen zu unterscheiden: ein SiO_4 -Tetraeder weist mit der Spitze in die Mutterphase, das zweite in den Kristall und das dritte Tetraeder liegt mit seiner Spiegelebene etwa in der r -Fläche. Beim negativen Rhomboeder z sind die drei Tetraeder stärker aus diesen Lagen verdreht. Die Besetzungsverhältnisse in Tabelle 9 sind in dieser Reihenfolge angegeben. Die Ergebnisse zeigen, daß bei den Rhomboeder-Wachstumssektoren $\langle r \rangle$ und $\langle z \rangle$ immer das Tetraeder, das mit der Spitze von der Mutterphase in den Kristall weist, am stärksten besetzt wird. Dies gilt für den Zuchtamethyst Q-656 und die natürlichen Amethyste Q-89 und

Q-97. Die beiden anderen Tetraeder-Positionen sind in Abhängigkeit vom untersuchten Wachstumssektor am zweit- oder drittstärksten besetzt.

Die Besetzungsverhältnisse der S_1 -Defekte in den $\langle z \rangle$ -Wachstumssektoren des Zuchtamethysten Q-656 und des Zerrkluft-Amethysten Q-97 sind nahezu identisch. Auch die $\langle r \rangle$ -Sektoren der beiden Kristalle gleichen sich. Der $\langle z \rangle$ -Sektor des Drusen-Amethysten Q-89 zeigt eine starke Präferenz für einen Platz.

Beim Kristall Q-656 wurden die Messungen der Ungleichverteilung nach Tempern und Entfärben der Proben wiederholt. Wie aus der Diskussion in Kap. 6 hervorgeht, wandeln sich dabei die S_2 -Defekte teilweise in S_1 -Defekte um und aus den Farbzentren bilden sich die komplementären S_1/I_4 -Vorläuferzentren zurück. Es ist auffällig, wie gut die Besetzungsverhältnisse trotz

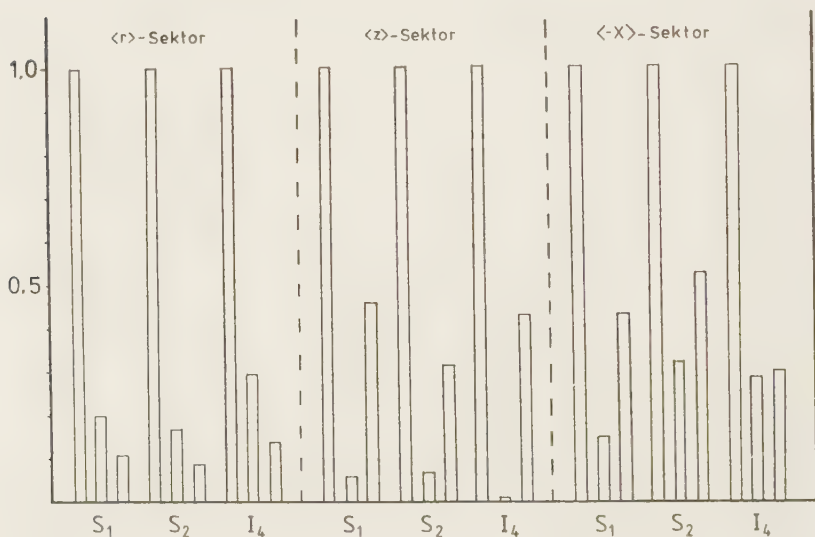


Bild 29. Zuchtamethyst Q-656, Ungleichbesetzung der S_1 -, S_2 - und I_4 -Defekte in den Wachstumssektoren $\langle r \rangle$, $\langle z \rangle$ und $\langle -X \rangle$. Der am stärksten besetzte Tetraederplatz ist auf 1 normiert.

(a) Aufsicht auf die r-Fläche ($10\bar{1}1$)



(b) Aufsicht auf die z-Fläche ($01\bar{1}1$)

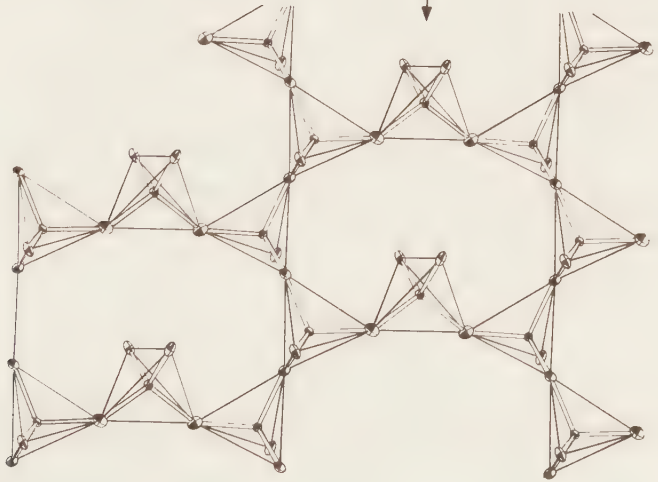


Bild 30. Topologie der Bindungen in den Rhomboeder-Wachstumsschichten bei strukturellem Rechtsquarz.

(a) Aufsicht auf das positive Rhomboeder $r(10\bar{1}1)$

(b) Aufsicht auf das negative Rhomboeder $z(01\bar{1}1)$

dieser Übergänge im bestrahlten und im getemperten Zustand übereinstimmen. Bei der großen Verdünnung der Fe-Defekte in der Kristallmatrix vollziehen sich die genannten Änderungen für jeden Defekt mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Der Gesamtumsatz ist damit proportional zur Besetzung eines bestimmten Platzes und das Besetzungsverhältnis bleibt konstant. Die gute Übereinstimmung spricht auch für die Genauigkeit der entwickelten Meßmethode.

Um die genannten Resultate zu erhärten und tiefergehende Gesetzmäßigkeiten zu erarbeiten, ist es notwendig, weitere synthetische und natürliche Amethyste in die Untersuchungen einzubeziehen.

Für den bestrahlten Kristall Q-656 sind die Ergebnisse aus Tabelle 9 der besseren Übersichtlichkeit wegen in Bild 29 graphisch aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß die Besetzungsverhältnisse zwischen den verschiedenen Wachstumssektoren stark variieren, während die Besetzungsverhältnisse für die verschiedenen Defekte in ein und demselben Sektor ähnlich sind (siehe die Diskussion auf Seite 83).

Die beschriebenen Topologien der Bindungen, die die Ungleichbesetzung verursachen, sind in den Aufsichten auf die Rhomboederflächen r und z deutlich zu erkennen (Bild 30). Die Bilder wurden mit dem Computer-Zeichenprogramm erstellt und zeigen den Kristall aus anderer Perspektive als die Bilder 16 und 17. Die zweizählige a -Achse, die durch einen der drei äquivalenten Silizium-Plätze geht, ist ebenfalls eingezeichnet.

Im Falle der Rauchquarz-Zentren ($\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)-e^+$) ist die Bestimmung der Ungleichverteilung der $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ -Defekte schwieriger, weil das Al-Ion nur indirekt über das benachbarte Defektelektron nachweisbar ist. Das Defektelektron ist im Grundzustand bei tiefen Temperaturen an einem der beiden äquivalenten Sauerstoff-Ionen mit dem längeren Bindungsabstand zum Si-Ion lokalisiert (s. Seite 81). Eine Hauptachse des g -Tensors liegt parallel zu einer der kürzeren Si-O-Bindungsrichtungen.

Da das Defektelektron außerhalb der Symmetriachsen liegt, läßt sich die Lage der Hauptachsen des g-Tensors im Kristall nicht aus Symmetrieüberlegungen herleiten. In der Arbeit von Schnadt und Schneider /109/ wird das ESR-Spektrum mit den kristallographischen Lagen der verursachenden Defekte verknüpft (Bild 31). Im Grundzustand des $(Al^{3+}(S_1)-e^+)$ -Zentrums, der hier durch Messung bei $T=20K$ ausschließlich untersucht

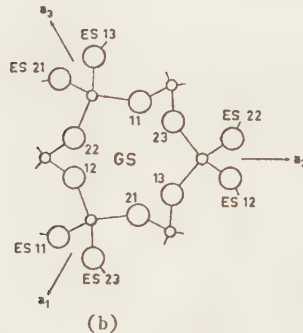
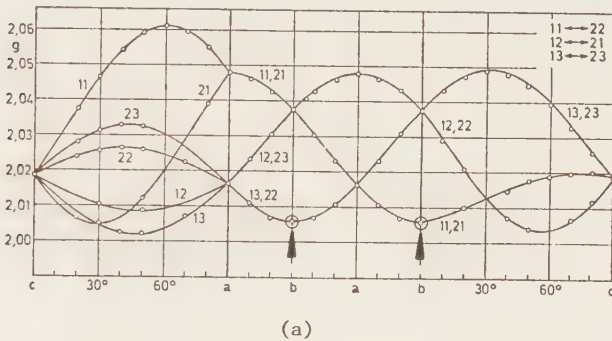


Bild 31. Rotationsdiagramm des Rauchquarz-Zentrums und Zuordnung zu den kristallographischen Lagen der verursachenden Defekte nach Schnadt und Schneider /109/.

- (a) Rotationsdiagramm für das Rauchquarz-Zentrum. Das Defektelektron befindet sich im Grundzustand "GS" (Messung bei tiefen Temperaturen). Die Meßpunkte zur Bestimmung der Ungleichverteilung mit $B_0 \perp c$, $B_0 \perp a$ sind eingezeichnet.
- (b) Projektion der Quarzstruktur auf (0001). Die Positionen der Sauerstoff-Atome, an denen die Defektelektronen lokalisiert sein können, sind wie im Rotationsdiagramm bezeichnet.

wird, werden bei beliebiger Orientierung des Kristalls im Magnetfeld allgemein 6 verschiedene ESR-Signale beobachtet (s. Bild 31(a)). Diese Betrachtungen gelten nur für unverzwillingte Kristalle. Um die drei äquivalenten Plätze nacheinander durch die Messung an einer einzigen Probe abfragen zu können, wird mit der eingangs beschriebenen Meßroutine gearbeitet (s. S. 94), das heißt die axialsymmetrische Probe wird um die c-Achse gedreht, die senkrecht zum Magnetfeld B_0 liegt. Wie aus dem Rotationsdiagramm Bild 31(a) zu entnehmen, kommen an den Meßpunkten $B_0 \perp (a_1, a_2, a_3)$ die Signale von jeweils zwei (AlO_4) -Tetraedern zur Überlagerung. Das Verhältnis der drei

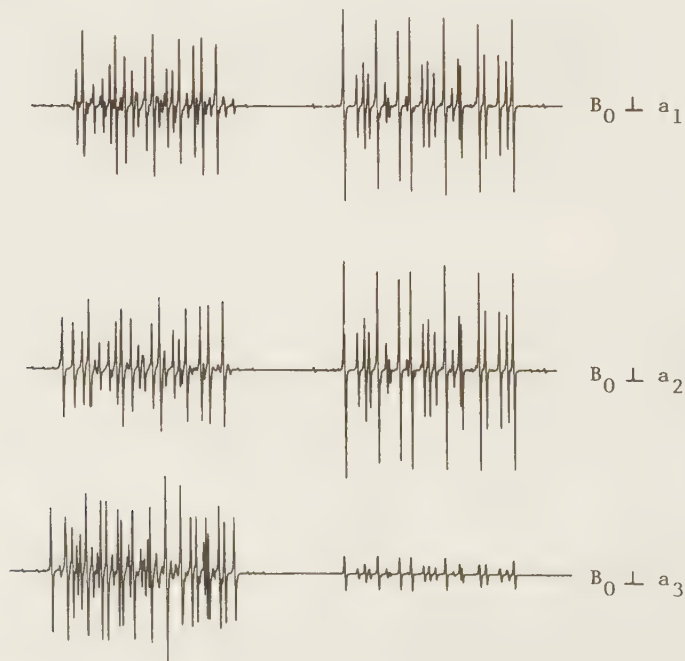


Bild 32. ESR-Messung der Ungleichverteilung der $(Al^{3+}(S_1)-e^+)$ -Defekte im $\langle z \rangle$ -Wachstumssektor des bestrahlten Zucht-Rauchquarzes Q-647. Für die Auswertung ist das rechte Signal maßgebend, bei dem sich die Intensitäten von jeweils zwei Tetraedern überlagern. Die Messung wurde bei $T=20K$ vorgenommen.

nach 60°-Drehung um die c-Achse erhaltenen ESR-Signale liefert daher noch nicht direkt die Besetzungsverhältnisse der kristallographisch äquivalenten Plätze. Die Besetzungsverhältnisse lassen sich aus den Intensitäten der drei ESR-Signale berechnen (3 Gleichungen mit 3 Unbekannten). Als Maß für die Intensitäten wird die Höhe der Signale eingesetzt.

Bild 32 zeigt die ESR-Messung der Ungleichverteilung der $(\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)-\text{e}^+)$ -Zentren im $\langle z \rangle$ -Wachstumssektor des synthetischen Rauchquarzes Q-647. Die Komplexität des Spektrums wird durch Hyperfeinaufspaltung verursacht (Kernspin und elektrisches Quadrupolmoment des benachbarten ^{27}Al -Kerns).

Aus den Intensitäten der ESR-Signale berechnet sich die Ungleichverteilung der $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ -Defekte zu:

Q-647, synthetischer Rauchquarz, unverzwillingt

$\langle z \rangle$ -Wachstumssektor, bestrahlt 1.0 : 0.18 : <0.03

Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind zwei der drei kristallographisch äquivalenten Silizium-Plätze durch Al^{3+} substituiert, wobei ein Platz stark bevorzugt wird.

Wenn die Zuordnung der ESR-Signale zu den kristallographischen Plätzen nach Schnadt und Schneider /109/ vorgenommen wird, so folgt, daß sich Al^{3+} und Fe^{3+} bei der Substitution des Si^{4+} gleichartig verhalten. In beiden Fällen wird das in der z-Wachstumsschicht liegende und mit der Spitze in den Kristall weisende Tetraeder am stärksten besetzt (vergleiche S. 101). Da Schnadt und Schneider nicht auf das Problem der Händigkeit von Tiefquarz eingehen, sollte ihre Zuordnung noch überprüft werden. Hierfür sind umfangreiche Messungen mit verschiedenen Orientierungen von Rauchquarz-Kristallen im Magnetfeld erforderlich, die in dieser Arbeit nicht angegangen wurden.

Mit den geschilderten Untersuchungen ist der erste Schritt in ein neues Gebiet getan. Meßmethoden und theoretischen Grundlagen liegen bereit, um durch systematische Messungen an vielen Kristallen die Beziehungen zwischen Ungleichverteilung

und Entstehungsbedingungen zu knüpfen. Natürliche Amethyste und Rauchquarze bekannter Genese sollten dabei zusammen mit synthetischen Kristallen untersucht werden. Bei der Zucht unter definierten Bedingungen können die einzelnen Wachstumsparameter, wie Kristallisationstemperatur, Druck, Wachstumsgeschwindigkeit und chemisches Milieu (Mineralisator, Dotierung) getrennt auf ihre Auswirkung hin untersucht werden.

Die Ungleichverteilung wird durch kinetische Prozesse bei der Anlagerung an Wachstumsflächen niederer Symmetrie verursacht. Eine niedrige Flächensymmetrie bedeutet für eine bestimmte Wachstumsfläche, daß die Topographie der Bindungen im Kristall zur Mutterphase unterschiedlich ist und zu unterschiedlichen Anlagerungsbedingungen führt. Mit der quantitativen Messung der Ungleichverteilung ist der Nachweis erbracht, daß die atomaren Prozesse bei der Anlagerung selektiv auf die unterschiedlichen Wachstumsflächen-Topographien reagieren.

Die Flächensymmetrie einer Wachstumsfläche ist die Grundlage, um die Entstehung der Ungleichverteilung zu diskutieren. Die bisher zur Verdeutlichung betrachteten Computerzeichnungen der Kristalloberflächen geben die tatsächliche Phasengrenze nur angenähert wieder. Die Zeichnungen der Bindungs-Topologien in der Wachstumsfläche sind der Volumen-Idealstruktur entnommen und der Abbruch der Struktur in der Phasengrenze wird durch die PBC-Vektoren festgelegt. Real wird sich in der Phasengrenze ein energetisch günstiger Zustand mit veränderten Positionen und Bindungszuständen einstellen. Im hydrothermalen Milieu sind die freien Bindungen in erster Linie mit Protonen als Si-O-H abgesättigt. Adsorbierte Fremdatome wirken modifizierend. Beim jetzigen Kenntnisstand läßt sich die Realstruktur der Phasengrenze nicht weiter annähern.

Die wachstumskinetisch bedingte Ungleichverteilung auf die drei kristallographisch äquivalenten Plätze bleibt beim weiteren Wachstum eingefroren. Nur bei höheren Zuchttemperaturen verringern sich die Besetzungsunterschiede während der Zucht. Im Inneren des Kristalls sind die drei Plätze dann

strukturell und energetisch völlig gleichwertig. Die eingefrorene Ungleichverteilung ist thermodynamisch instabil (Mischungsentropie) und läßt sich durch Erhitzen abbauen. Die Aktivierungstemperaturen für die Platzwechsellvorgänge liegen über denen, die für das reversible Ausbleichen der Farbzentren nötig sind (s. Kap. 6).

Beim Amethyst wird die Ungleichverteilung ab etwa 450°C aufgehoben, dadurch, daß sich das substitutiv eingebaute Eisen aus den stärker besetzten Plätzen bevorzugt in Ausscheidungen akkumuliert (Tascon /89/). Die Gleichverteilung ist durch Erhitzen auf etwa 600°C erreichbar.

Die Stabilitätsgrenze für die Ungleichverteilung des substitutiv eingebauten Aluminiums dürfte nach ersten Messungen von Pankrath am synthetischen Rauchquarz Q-647 bei etwa 400°C liegen /32/. Bei Erhitzen auf 600°C wird die Gleichverteilung nach einer Stunde erreicht /109/.

Da es sich hier um kinetische Prozesse in Richtung auf einen Gleichgewichtszustand handelt, ist der erreichte Zustand von Temperatur und Zeit der Nachbehandlung gleichermaßen abhängig. Die bisher genannten Temperaturen gelten für das "trockene" Erhitzen in Luft bei Atmosphärendruck. Im Hinblick auf die angestrebten Aussagen über Bildungs- und Umwandlungsbedingungen von Kristallen ist es notwendig, die Stabilitätsgrenzen auch im geologisch relevanteren hydrothermalen Milieu festzulegen. Es ist eine vielfach belegte Erfahrung, daß Diffusions- und Umlagerungsprozesse in Kristallen im hydrothermalen Milieu anders ablaufen als unter "trockenen" Bedingungen.

Wenn ausgedehnte Kristallbaufehler vorliegen (polysynthetische Verzwillingung) ist auf alle Fälle mit beschleunigter Umlagerung zu rechnen.

Die Untersuchungen zur Ungleichverteilung sind in dieser Arbeit auf Quarz beschränkt. Überlegungen, die das Zustandekommen der Ungleichverteilung aufgrund wachstumskinetischer Prozesse als allgemeines Phänomen darstellen, finden sich in Kapitel 9.

8. SYMMETRIEBRECHUNG DURCH VERUNREINIGUNGSABHÄNGIGE KRISTALL-PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN

Art, Menge und Verteilung der Verunreinigungen beeinflussen die verunreinigungsabhängigen kristallphysikalischen Eigenschaften nach Betrag und Richtung. Das Neumannsche Prinzip lautet: "Die Symmetrieelemente irgend einer physikalischen Eigenschaft eines Kristalls müssen die Symmetrieelemente der Punktgruppe (Kristallklasse) dieses Kristalls einschließen" /122/, das heißt mindestens die Punktgruppe der Kristallklasse selbst oder eine Obergruppe sein.

In diesem Kapitel sollen verunreinigungsabhängige kristallphysikalische Eigenschaften untersucht werden, die als Folge der Ungleichverteilung der eingebauten Al- und Fe- Defekte die trigonale Wirtsstruktur des Quarzes verletzen. Dies wird als Symmetriebrechung bezeichnet. Wegen der Flächenspezifität der Ungleichverteilung sind die kristallphysikalischen Messungen prinzipiell nach Wachstumssektoren aufgelöst vorzunehmen. Es werden die optische Zweiachsigkeit 2V und der anormale Pleochroismus der optischen Absorption (Trichroismus) untersucht, die nicht mit der trigonalen Kristallsymmetrie vereinbar sind. Eigene und die Versuche anderer Autoren (/115/, /117/), die Symmetriebrechung durch die Ungleichverteilung auch röntgenographisch nachzuweisen, scheiterten bisher an der Nachweisempfindlichkeit.

Der trigonale Quarz ist nach dem Neumannschen Prinzip optisch einachsig. Die Indikatrix ist ein Rotationsellipsoid mit der Rotationsachse parallel zur optischen c-Achse. Im Basisschnitt $c(0001)$ ergibt sich isotropes Verhalten.

Entsprechendes gilt für die Absorptions-Indikatrix. Trigonaler Quarz ist dichroitisch, das heißt durch die Angabe zweier Absorptionskoeffizienten mit $\vec{E} // \vec{c}$ und $\vec{E} \perp \vec{c}$ vollständig charakterisiert. Dies gilt für Messungen im sichtbaren Licht und im Infraroten gleichermaßen.

Die optische Zweiachsigkeit in natürlichem Amethyst ist lange bekannt. Der Achsenwinkel $2V$ beträgt bis zu 12° . Die Untersuchungen von Barry et al. /115/ haben gezeigt, daß der anormale zweiachsige Charakter von Amethyst auf der Ungleichverteilung der Farbzentren $\text{Fe}^{4+}(\text{S}_1)$ beruht. Dieser Ungleichverteilung geht natürlich die anisotrope Verteilung der Vorläufer-Zentren $\text{Fe}^{3+}(\text{S}_1)$ voraus. Nach reversibler Ausbleichung der Farbzentren ($T \approx 380^\circ\text{C}$) verschwindet der Achsenwinkel und tritt nach erneuter Strahlungsverfärbung wieder auf. Wenn die Ungleichverteilung durch Erhitzen ($T \approx 600^\circ\text{C}$) aufgehoben wird, zeigt sich nach Strahlungsverfärbung die normale optische Einachsigkeit des Quarzes.

Bei den eigenen Untersuchungen konnten auch synthetische Amethyste einbezogen werden. Die optische Zweiachsigkeit wurde an beidseitig polierten (2-3)mm dicken c(0001)-Scheiben nach der Methode von Mallard bestimmt /116/. Die Scheiben wurden auf dem Kreuzschlitten des Mikroskops mit einem Meßpunktraster (Punktabstand 1mm) vermessen (Wellenlänge: $\lambda = 589\text{nm}$). In jedem Punkt wurde der Betrag von $2V$ und die Richtung der optischen Achsenebene vermessen. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 0.5° .

Ein anormaler zweiachsiger Charakter mit optischen Achsenwinkeln bis zu 15° tritt auch in verspannten oder deformierten Quarzen auf. Es überlagern sich also zwei Effekte. Der auf Spannungen zurückgehende Anteil bleibt nach dem Ausbleichen der Kristalle allein zurück und kann so abgetrennt werden.

Einige Ergebnisse der Messungen sind in Bild 33 bis Bild 35 dargestellt. Der Punktdurchmesser ist ein Maß für den Betrag des optischen Achsenwinkels, die Spuren der optischen Achsenebene sind daneben dargestellt. An Stellen, an denen keine Meßpunkte eingetragen sind, waren die Achsenwinkel nicht meßbar, entweder weil keine Zweiachsigkeit vorlag, oder aufgrund von Kristallfehlern (Risse, Brasilien-Zwillinge). Übereinanderliegende Brasilien-Zwillinge führen im konoskopischen Bild zu Airyschen Spiralen. $2V$ ist in diesem Fall nicht zu bestimmen.

Die Kristallplatte des Drusen-Amethysten Q-54 ist in den $\langle r \rangle$ -Wachstumssektoren stark Brasilien-verzwillingt. Die Messungen in den nahezu unverzwilligten $\langle z \rangle$ -Sektoren und in den unverzwilligten Randpartien der $\langle r \rangle$ -Sektoren ergeben Achsenwinkel $2V$ zwischen 2° und 8° . Die Spur der optischen Achsenebene liegt innerhalb eines Wachstumssektors parallel zur Spur der Normalen auf die betreffende Wachstumsfläche.

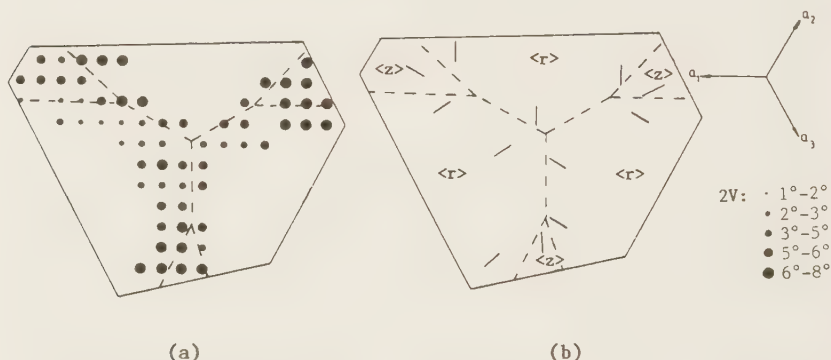


Bild 33. Messung der optischen Zweiachsigkeit im Drusen-Amethyst Q-54.

- (a) Betrag des optischen Achsenwinkels $2V$ (Punktdurchmesser)
 (b) Spur der optischen Achsenebene in den verschiedenen Wachstumssektoren

Die Basisplatte des Drusen-Amethysten Q-89 enthält Wachstumssektoren des großen und kleinen Rhomboeders. In den unverzwilligten Bereichen der $\langle z \rangle$ -Sektoren wird ein Achsenwinkel von $(1-3)^\circ$ gemessen. Die Spuren der optischen Achsenebene liegen angenähert parallel zur Normalen auf die z -Wachstumsfläche.

Die untersuchte Basisplatte des synthetischen Amethysten Q-656 besteht hauptsächlich aus zwei $\langle z \rangle$ -Wachstumssektoren beidseitig des Keims (Bild 34) und ist nahezu unverzwilligt. Nur vereinzelt treten Brasilien-Zwillinge auf. Große Achsenwinkel finden sich teilweise an Stellen höherer Farbtintensität, meist aber an innerkristallinen Grenzflächen wie Keimgrenzen und

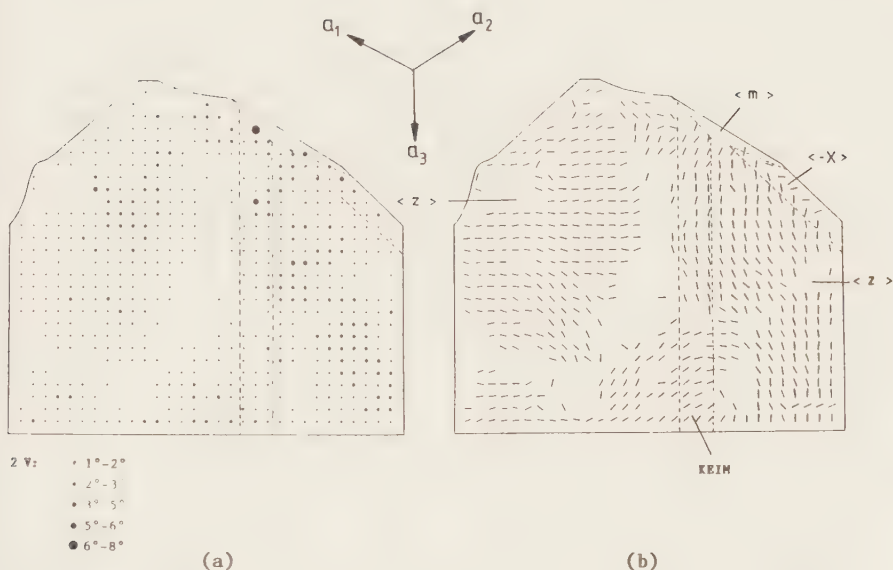


Bild 34. Messung der optischen Zweiachsigkeit im synthetischen Amethyst Q-656.

- (a) Betrag des optischen Achsenwinkels 2V (Punktdurchmesser)
 (b) Spur der optischen Achsenebene in den verschiedenen Wachstumssektoren

Wachstumssektorengrenzen. Die Orientierungen der optischen Achsenebene liegen nur im linken $\langle z \rangle$ -Sektor angenähert parallel zur Spur der Normalen auf die z -Wachstumsfläche.

Es wurde eine weitere Basisplatte aus dem synthetischen Amethysten Q-656 untersucht. Diese Platte ist aus den zwei Rhomboedersektoren $\langle r \rangle$ und $\langle z \rangle$ zusammengesetzt. Im tiefer verfärbten Sektor des positiven Rhomboeders r finden sich höhere Achsenwinkel um 3°. Im $\langle z \rangle$ -Sektor betragen die Achsenwinkel 1°-2°. Die Beträge des Achsenwinkels sind in beiden Wachstumssektoren konstant. Die Orientierungen der optischen Achsenebene liegen parallel zur Spur der Normalen auf die Wachstumsflächen.

In den bisher genannten natürlichen und synthetischen Amethysten geht die optische Zweiachsigkeit nach Ausbleichen der Farbzentren (380°C , 7h) auf Null zurück. Wenn die Kristallplatten durch γ -Strahlung erneut verfärbt werden, erneuert sich die optische Zweiachsigkeit. Nur stark gestörte Kristalle, wie zum Beispiel der Zuchtamethyst QH-AF-13 zeigen nach dem Ausbleichen Achsenwinkel bis zu 10° . Die Ursache für die anormale Zweiachsigkeit liegt hier hauptsächlich in innerkristallinen Spannungen. Diese resultieren aus hohen Wachstumsgeschwindigkeiten, der Vorgabe eines Flächenkeims sowie dem Aneinandergrenzen mehrerer Wachstumssektoren mit großen Unterschieden in den Verunreinigungskonzentrationen. Dies alles führt zu höheren Spannungen als im nicht deformierten Naturkristall. Die strengere Ausrichtung der optischen Achsen Ebenen in den natürlichen Amethysten parallel zur Spur der Normalen auf den Wachstumsflächen kann ebenfalls in dem ungestörteren Wachstum der natürlichen Kristalle begründet sein.

Beginnend mit dem Al-dotierten synthetischen Rauchquarz Q-647 wurde untersucht, ob mit der Ungleichverteilung der Rauchquarzzentren eine analoge optische Zweiachsigkeit einhergeht. Die untersuchte Basisplatte des Kristalls ist bis auf vereinzelte kleine Dauphiné-Zwillingsbereiche unverzwillingt. Der Achsenwinkel $2V$ beträgt $(1-3)^{\circ}$ und ist in den beiden vorherrschenden $\langle z \rangle$ -Wachstumssektoren sehr konstant (Bild 35). Die Spur der optischen Achsenebene steht in Keimnähe senkrecht auf der Keimgrenze beziehungsweise parallel zur Normalen auf der Wachstumsfläche. In den anderen Bereichen der Platte ist die Orientierung der optischen Achsenebene nicht systematisch. Nach Ausbleichen des Rauchquarz-Farbzentrums (270°C , 7h) verschwindet die optische Zweiachsigkeit. Bis auf die generell niedrigeren Achsenwinkel verhält sich der Rauchquarz vollkommen analog zum Amethyst. Die optische Zweiachsigkeit beruht auf der Ungleichverteilung der $(\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)-\text{e}^+)$ -Zentren. Dieser geht die Ungleichverteilung der substitutiv eingebauten $\text{Al}^{3+}(\text{S}_1)$ -Vorläuferdefekte voraus.

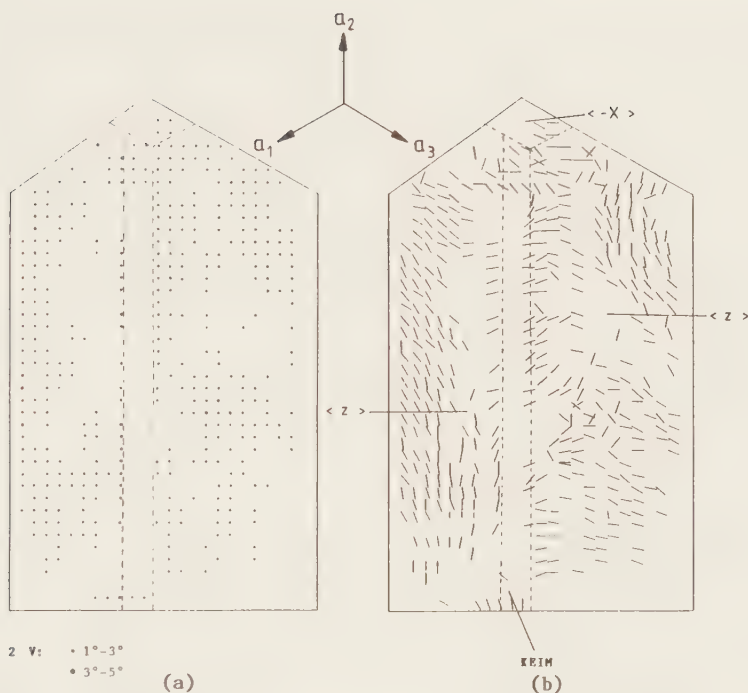


Bild 35. Messung der optischen Zweiachsigkeit im synthetischen Rauchquarz Q-647.

- (a) Betrag des optischen Achsenwinkels $2V$ (Punktdurchmesser)
- (b) Spur der optischen Achsenebene in den verschiedenen Wachstumssektoren

Auch der natürliche Rauchquarz Q-93 besitzt in den Rhomboeder-Sektoren $\langle r \rangle$ und $\langle z \rangle$ eine konstant bleibende Zweiachsigkeit von $2V=4^\circ$. Die Orientierungen der optischen Achsenebene sind unregelmäßig.

In der Literatur wird die mit der Ausbildung des Rauchquarz-Farbzentrums einhergehende optische Zweiachsigkeit meines Wissens bisher nicht beschrieben. Ausgenommen sind die nach Bestrahlung rauchfarbenen, zweiachsigen Lamellen in den sogenannten Lamellenquarzen (Bambauer /13/, /118/). Der Achsenwinkel $2V$ beträgt in den Lamellen bis zu $(8-10)^\circ$.

Um zu untersuchen, auf welchem Wege die Ungleichverteilung

Der Farbzentren die optische Zweiachsigkeit verursacht, wurde 2V auch in Abhängigkeit von der Wellenlänge (400-700)nm gemessen. Der Achsenwinkel bleibt in den Amethysten und im Rauchquarz unverändert. Anomalien im Zusammenhang mit den Absorptionsbanden scheiden also aus. Es wird daher angenommen, daß die Verzerrung der Struktur durch die elektronischen Defekte die Ursache für die Zweiachsigkeit ist. Im Rauchquarz ist das lokalisierte Defektelektron die Ursache, beim Amethyst müssen die weitaus höheren Achsenwinkel erklärt werden. Hier bietet sich als Erklärung an, daß die Verzerrungen durch einen Jahn-Teller Effekt in die Struktur getragen werden. Cox hat einen solchen Jahn-Teller Effekt für Fe^{4+} als d^4 -Ion in verzerrt tetraedrischer Koordination aus optischen Untersuchungen gefolgert [112].

Der Anormale Pleochroismus (Trichroismus) in Amethyst und Rauchquarz ist eine weitere Eigenschaft, die die trigonale Wirtsstruktur verletzt. Auch der Pleochroismus beruht auf der Ungleichverteilung der eingebauten Al- und Fe- Defekte. Nach reversibler Ausbleichung der Farbzentren und erneuter Strahlungsverfärbung tritt der Pleochroismus in alter Größe wieder auf. Erst wenn die Ungleichverteilung durch Erhitzen ($T=600^\circ\text{C}$) aufgehoben wird, zeigen sich nach anschließender Strahlungsverfärbung die normalen dichroitischen Eigenschaften des Quarzes (siehe dazu [109], [115], [116]).

Pleochroismus bedeutet, daß die Absorptions-Indikatrix im Basisschnitt keinen Kreis bildet. Diese Abweichung vom isotropen Verhalten kann man mit bloßem Auge erkennen, wenn man eine Basisplatte, bestehend aus mehreren Wachstumssektoren, mit linear polarisiertem Licht ($\vec{E} \perp \vec{C}$) durchstrahlt. In Basisplatten aus Amethyst und Rauchquarz mit Ungleichverteilung der Farbzentren lassen sich die Wachstumssektoren durch ihre Färbung unterscheiden. Bei Drehung des Polarisators verändert sich das durchgelassene Licht in seiner Farbe und Intensität. Diese Farbänderungen sind wachstumssektorenspezifisch. Bei Drehung um jeweils 60° zeigen äquivalente Wachstumssektoren, z. B. die drei $\langle r \rangle$ -Sektoren, einen periodischen Wechsel zu

gleicher Farbe und Intensität. Die Beobachtung ist darin begründet, daß sich die Gesamtabsorption aus den Absorptionen durch die gerichteten elektrischen Dipolübergänge an den drei symmetrisch äquivalenten Farbzentren zusammensetzt. Die Ungleichverteilung der Farbzentren ist in äquivalenten Wachstumssektoren identisch, aber da der Einbau von den Wachstumsflächen ausgeht, lassen sich die Defektstrukturen der jeweils gleich besetzten Plätze durch Rotation zur Deckung bringen, nicht aber durch Translation. Nur innerhalb desselben Wachstumssektors sind die Defekte mit gleicher Bindungs-Topologie in der Wachstumsfläche translationssymmetrisch.

Die Gesamtabsorption in den äquivalenten Wachstumssektoren ist daher ebenfalls der trigonalen Rotationssymmetrie unterworfen, was die geschilderten Beobachtungen an Basisplatten erklärt. Der Kontrast zwischen verschiedenen Wachstumssektoren, z. B. $\langle z \rangle$ und $\langle r \rangle$, ist wegen der unterschiedlichen Besetzungsverhältnisse zwangsläufig gegeben. An den Wachstumssektorengrenzen ist der Kontrast auch im Dünnschliff zu erkennen. Dies wurde bereits an anderer Stelle beschrieben (s. Seite 49, Seite 88 und Bild 4(b), Bild 25).

Ist ein Wachstumssektor verzwillingt, so wird die feste Zuordnung eines Defekts (Translationssymmetrie) zu einer bestimmten Bindungs-Topologie zerstört. Aus diesem Grunde waren verzwilligte Proben von den ESR-Untersuchungen ausgeschlossen worden (s. S. 98). Tatsächlich verraten sich die verzwilligten Bezirke bei der Betrachtung von Basisplatten im linear polarisierten Licht. So sind Brasilien-verzwilligte Bereiche (Brewster-Bänder) im Drusen-Amethyst Q-54 an ihren Farbabweichungen zu erkennen.

Aus den Überlegungen folgt, daß bei experimentellen Untersuchungen des Pleochroismus der durchstrahlte Bereich aus einem einzigen Wachstumssektor bestehen muß. Sonst überlagern sich verschiedenartige Spektren. Will man darüberhinaus die Lage des Übergangsvektors für den elektrischen Dipolübergang bestimmen, so läßt sich das am leichtesten bewerkstelligen, wenn nur einer der drei symmetrisch äquivalenten Plätze

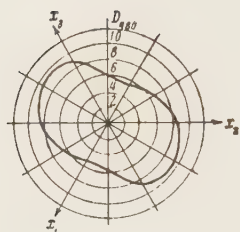


Bild 36.

Aus /119/. Trichroismus im $\langle z \rangle$ -Wachstumssektor eines synthetischen Rauchquarzes. Die Intensität der 480nm-Absorptionsbande ist für einen $c(0001)$ -Basisschnitt im Polardiagramm aufgetragen.

besetzt ist. Ansonsten muß die Ungleichverteilung gemessen werden und eine komplizierte Ausgleichsrechnung in Verbindung mit mehreren Messungen durchgeführt werden. Wegen der optischen Aktivität von Quarz wird der Pleochroismus am zweckmäßigsten an parallel zur optischen c -Achse geschnittenen Platten gemessen. Um die Absorption im Basisschnitt $c(0001)$ zu bestimmen, müssen mehrere Platten // c mit verschiedener Orientierung aus dem Wachstumssektor geschnitten werden. Bild 36 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung am $\langle z \rangle$ -Sektor eines synthetischen Rauchquarzes /119/. Es ist die Intensität der 480nm-Bande im Polardiagramm aufgetragen. Bei Erhitzen oberhalb 600°C wird die Ungleichverteilung aufgehoben. Nach erneuter Strahlungsverfärbung ist der Kristall dichroitisch, das heißt, die Absorptions-Indikatrix bildet im Basisschnitt einen Kreis.

Der Pleochroismus im Infraroten resultiert aus der Ungleichverteilung der Al-OH und Fe-OH -Defekte auf die drei kristallographisch äquivalenten Plätze (s. Seite 79). Die optische Aktivität ist im Infraroten vernachlässigbar. Die Messungen an den zugehörigen IR-Banden können daher mit linear polarisiertem Licht an Basisplatten vorgenommen werden. Für die Al-OH -Banden bei 3365cm^{-1} und 3304cm^{-1} ist die Verletzung der optischen Einachsigkeit erstmalig nachgewiesen worden (Pankrath /32/).

9. WACHSTUMSKINETISCH BEDINGTE UNGLEICHVERTEILUNG VON VERUNREINIGUNGEN IN ANDEREN KRISTALLARTEN

Die Ungleichverteilung von eingebauten Verunreinigungen auf kristallographisch äquivalente Plätze ist die Folge kinetischer Prozesse bei Anlagerung an Flächen niedriger Symmetrie. Der Abbau dieser Ungleichverteilung durch Erhitzen wird sich in der Regel bei niedrigeren Temperaturen vollziehen als der Ausgleich von Konzentrationsunterschieden zwischen verschiedenen Wachstumssektoren.

Die Unterschiede zwischen den F-, S- und K-Flächen verwischen sich bei höheren Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes. Bei diesen hohen Temperaturen sind alle Flächen atomar rauh (s. Seite 31). Es kommt hinzu, daß sich bei höheren Temperaturen Verteilungsinhomogenitäten durch Oberflächendiffusion in der Wachstumsschicht und durch Festkörperdiffusion im Kristallinneren abbauen.

Die Aktivierungstemperaturen oberhalb derer die Ungleichverteilungen durch Platzwechselvorgänge abgebaut werden, hängen von den Bindungsverhältnissen der Kristalle ab. Im Quarz sind die substitutiv eingebauten Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen Bestandteil der PBC-Ketten und durch kovalente Bindungsanteile fest gebunden. Alkalien und Fremdionen auf Zwischenplätzen in den Strukturkanälen diffundieren bei niedrigeren Temperaturen.

Die inhomogene Verteilung von Verunreinigungen ist daher an das Kristallwachstum bei niedrigeren Temperaturen gebunden, wenn Systeme im Subliquidus-Bereich "thermisch untertunnelt" werden. In der Natur ist dies hauptsächlich der Fall für Kristalle, die während der postmagmatischen Differentiation unter pegmatitischen oder hydrothermalen Bedingungen gebildet wurden. Zu beachten ist, daß Verteilungs-Inhomogenitäten durch sekundäre geologische Umbildungen bei höheren Temperaturen abgebaut werden können. Bei der Zucht von Kristallen sind hier die Lösungsmittelzucht (Hydrothermalzucht eingeschlossen), die Flußmittelzucht und die Zucht durch chemischen Transport über die Gasphase zu nennen.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen sollen Kristallarten genannt werden, für die eine analoge Ungleichverteilung auf kristallographisch äquivalente Plätze bewiesen ist oder wahrscheinlich ist. Der quantitative Nachweis einer vorliegenden Ungleichverteilung ist an die Elektronen-Spin-Resonanz als Methode gebunden. Im trigonalen Quarz sind die Bedingungen für die Messung der Besetzungsverhältnisse ideal. Die ESR-Spektren für die paramagnetischen Defekte sind bekannt, und die kristallographisch äquivalenten Plätze sind magnetisch nicht äquivalent.

In flußmittelgezüchtetem Al_2O_3 wurde bei Dotierung mit Gd_2O_3 eine Ungleichverteilung der Gd^{3+} -Fremdionen auf kristallographisch äquivalente Plätze mit der ESR nachgewiesen /120/.

Flußmittelgezüchtete kubische Granate des Y-Al Typs, die mit seltenen Erden Nd^{3+} oder Yb^{3+} dotiert wurden, zeigen eine technologisch wichtige Symmetriebrechung. Das Material unter den $\{110\}$ und ausgeprägter unter den $\{112\}$ Wachstumsflächen zeigt eine magnetische Anisotropie, die nicht mit der kubischen Symmetrie vereinbar ist. Mit der ESR konnte nachgewiesen werden, daß diese Symmetriebrechung auf der Ungleichverteilung der Selten-Erd Ionen beruht /121/. Die Ungleichbesetzung ist für das Nd^{3+} (12% größerer Ionenradius als das substituierte Y^{3+}) ausgeprägter als für das Yb^{3+} (4% kleinerer Ionenradius als Y^{3+}). Bei Erhitzen auf etwa 1250°C wird die Ungleichverteilung der Selten-Erd Ionen durch Diffusion aufgehoben.

Wenn in einem Kristall verunreinigungsabhängige kristallphysikalische Eigenschaften die Symmetrie der Wirtsstruktur verletzen, kann dies auf eine wachstumskinetisch bedingte Ungleichverteilung von Verunreinigungen hindeuten. Der nächste Schritt bei der Untersuchung sollte darin bestehen, Material aus verschiedenen Wachstumssektoren auf Symmetriebrechung zu überprüfen. Wenn die Symmetriebrechung an die niedrige Symmetrie der zugehörigen Wachstumsfläche gebunden ist, ist eine wachstumskinetisch bedingte Ungleichverteilung wahrscheinlich.

Nach einer privaten Mitteilung von H. Klapper reichert sich bei der Lösungszucht von Benzil eine organische Verunreinigung an, die den Kristall flächenspezifisch verfärbt. Benzil wird auch als "organischer Quarz" bezeichnet, weil es wie der Quarz in den beiden enantiomorphen Raumgruppen $P3_12$ und $P3_22$ kristallisiert. In den Wachstumssektoren der Rhomboeder $\{1\bar{1}02\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ wird im Unterschied zum Sektor der Basis $\{0001\}$ eine optische Zweiachsigkeit gemessen. Dies deutet auf eine wachstumskinetisch bedingte Ungleichverteilung der eingebauten organischen Verunreinigung hin.

Durch den gezielten Einbau paramagnetischer Verunreinigungen in lösungsgezüchtete organische Kristalle und ESR-Messungen an den verschiedenen Wachstumssektoren könnte man die Ungleichverteilung nachweisen. Lösungsgezüchtete organische Kristalle wären so als Modellsysteme einsetzbar, um wachstumskinetische Prozesse bei der Anlagerung an verschiedene Flächen zu studieren. Ein flächenspezifischer Einbau von Cr^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen ist zum Beispiel bei der ADP-Lösungszucht von mehreren Autoren beschrieben worden (/123/, /124/).

In der Arbeit von Foord und Mills /117/ werden außer Amethyst eine Reihe kubischer, tetragonaler, hexagonaler und trigonaler Minerale untersucht, bei denen eine anormale optische Zweiachsigkeit beobachtet wird. Röntgenographisch ist die Symmetrierniedrigung in keinem der Minerale nachweisbar. Die Minerale sind mögliche Kandidaten für eine dem Quarz analoge, wachstumskinetisch bedingte Ungleichverteilung der eingebauten Verunreinigungen auf kristallphysikalisch äquivalente Plätze. Da optisch einachsige und zweiachsige Bereiche in den Kristallplatten nebeneinander vorliegen, ist die Überlagerung durch innere Spannungen oder mechanische Deformationen von untergeordneter Bedeutung. Die Bereiche mit optischer Einachsigkeit beziehungsweise Zweiachsigkeit sind oft unterschiedlich gefärbt. Die Autoren machen daher für die anormale optische Zweiachsigkeit der Minerale Turmalin, Beryll, Apatit, Kleininit, Jeremejewit und Granat pauschal Verunreinigungs-Zonierungen verantwortlich. Mit der Elektronen-Mikrosonde

gemessene Verunreinigungskonzentrationen der einzelnen Elemente lassen sich jedoch nicht mit $2V$ korrelieren. Die Kernbereiche der senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Kristallplatten sind für die untersuchten Kristalle Turmalin (trigonal), Beryll (hexagonal), Jeremejewit (hexagonal) und Apatit (hexagonal) meist optisch einachsig, während in den Randzonen ein optischer Achsenwinkel $2V \neq 0$ gemessen wird. Die von den Autoren beschriebene räumliche Verteilung der Achsenwinkel $2V$ läßt vermuten, daß die unterschiedlichen optische Eigenschaften auf der Anordnung der verschiedenen Wachstumssektoren in den Kristallplatten beruhen. Die anormale optische Zweiachsigkeit von Jeremejewit wird auch in einer anderen Arbeit untersucht [125]. In dieser Arbeit ist die Zuordnung der optischen Zweiachsigkeit zu bestimmten Wachstumssektoren offensichtlich (s. Abb. 3 und Abb. 6 in der Arbeit), auch wenn die Autoren anders argumentieren. Der Wachstumssektor der Basis $\{0001\}$ im Zentrum der Kristallplatten ist optisch einachsig.

Es sprechen weitere Argumente dafür, daß in den genannten Kristallen eine wachstumskinetisch bedingte Ungleichverteilung von Verunreinigungen vorliegt. Die anormale optische Zweiachsigkeit ist teilweise an bestimmte Lagerstätten gebunden und findet sich bevorzugt an gut ausgebildeten Kristallen aus Drusen und Pegmatiten. Die hier herrschenden niedrigen Bildungstemperaturen erlauben es, daß eine beim Wachstum entstandene Ungleichverteilung erhalten bleibt. Beim Apatit läßt sich die anormale Zweiachsigkeit wie beim Quarz durch Erhitzen abbauen.

Für flußmittelgezüchteten Emerald (Cr^{3+} -dotierten Beryll) wird berichtet [117], daß die Kristallplatten bei bestimmten Wachstumsbedingungen einachsige Kernbereiche und zweiachsige Randbereiche enthalten und bei anderen Wachstumsbedingungen nur aus zweiachsigem Material bestehen.

Systematische Untersuchungen an den genannten Kristallen müßten mit der Identifizierung der Wachstumssektoren beginnen.

Die anormale optische Zweiachsigkeit muß mit einer niederen Symmetrie der betreffenden Wachstumsfläche in Verbindung stehen. Ein Abbau der optischen Zweiachsigkeit beim Erhitzen kann als weiterer Beleg gelten. Den endgültigen Beweis für eine flächenspezifische Ungleichverteilung kann nur die Messung der Besetzungsverhältnisse mit der ESR liefern.

Aufgrund der Überlegungen in diesem Kapitel stellt sich die Ungleichverteilung eingebauter Verunreinigungen als allgemeines Phänomen beim Kristallwachstum dar. Die kristallographisch äquivalenten Plätze werden bei der Anlagerung an Flächen niederer Symmetrie unterschiedlich besetzt.

Systematische Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Ungleichverteilung und Entstehungsbedingungen (chemisches Milieu, Kristallisationstemperatur) sind nötig, damit mit dem so gewonnenen Wissen durch Messung der Ungleichverteilung an Kristallen genetische Aussagen gemacht werden können.

Bei der Lösungsmittelzucht und Flußmittelzucht von Kristallen kann die flächenspezifische Ungleichverteilung wichtig werden, wenn die technologisch bedeutsamen Eigenschaften eines Kristalls auf dem Einbau von Fremdionen beruhen. Mit der magnetischen Anisotropie Selten-Erd dotierter Granate des Y-Al Typs wurde ein Beispiel genannt (Seite 120). Ein weiteres Beispiel könnte der Rubin (Al_2O_3 mit Cr^{3+} -Dotierung) für Laserzwecke sein. Um die kristalline Perfektion der Kristalle zu verbessern, denkt man daran, von der Verneuil-Zucht auf die Hydrothermalzucht überzugehen /38/. Hydrothermal gezüchtete Rubine sind ein interessantes System, um zu untersuchen, ob eine wachstumskinetisch bedingte Ungleichverteilung der Cr^{3+} -Fremdionen in den verschiedenen Wachstumssektoren vorliegt. Unter Umständen können sich mit einer Ungleichverteilung neue technologisch interessante Eigenschaften ergeben.

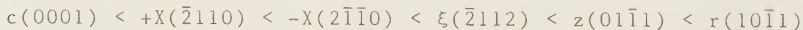
10. ZUSAMMENFASSUNG

Die Anlagerung arteigener Bausteine und der Einbau von Verunreinigungen beim hydrothermalen Wachstum von Quarz sind flächenspezifisch. Das PBC-Modell mit seiner Klassifikation der Kristallflächen in glatte F-Flächen mit Schichtwachstum über zweidimensionale Keimbildung und atomar aufgerauhte S- und K-Flächen liefert den theoretischen Ausgangspunkt, um die flächenspezifischen Wachstumsprozesse zu diskutieren.

Die Kristallisation von Quarz unter hydrothermalen Bedingungen ist als Wachstum aus einer übersättigten Lösung anzusehen. Die grundlegenden Theorien und Vorstellungen über Prozesse beim Lösungswachstum, wie z. B. die Bildung solvatisierter Transportkomplexe und der Materialtransport durch die Diffusions-Grenzschicht zur Phasengrenze, werden diskutiert und auf die Verhältnisse beim Quarzwachstum übertragen.

Art, Menge und Verteilung der Verunreinigungen werden untersucht, um Erkenntnisse über die Wachstumsprozesse zu gewinnen. Aluminium, Eisen und die sie begleitenden ladungskompensierenden Alkalien sowie Wasser sind die wesentlichen strukturell eingebauten Verunreinigungen im Quarz. Wegen der Flächenspezifität des Wachstums unterscheiden sich die einzelnen Wachstumssektoren hinsichtlich Art, Menge und Verteilung der eingebauten Verunreinigungen. Die Untersuchungen werden daher prinzipiell nach Wachstumssektoren aufgelöst vorgenommen.

Chemische Spurenanalysen liefern für die Konzentrationen der strukturell eingebauten Fremdstoffionen als Reihenfolge:



Die Art der eingebauten Verunreinigungen korreliert mit dem chemischen Milieu der Wachstumslösung.

Der strukturelle Einbau von (OH)-Gruppen und molekularem H_2O wird mit Infrarot-Spektroskopie untersucht. Die Messungen von verschiedenen Wachstumssektoren aus demselben Kristall belegen die Flächenspezifität von Wasser-Einbau und -Einschluß.

Das IR-Spektrum liefert Hinweise auf die Genese natürlicher

Kristalle und auf das chemische Milieu der Wachstumslösung. Die Lage der (OH)-Dipole im Kristall wird mit polarisierter IR-Strahlung bestimmt. Die Messungen werden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit einer hierfür gebauten optischen Tieftemperaturzelle durchgeführt.

Zur Identifizierung der Wachstumssektoren in Kristallplatten wird die Röntgentopographie, bei Amethysten und Rauchquarzen auch die unterschiedliche Strahlungsverfärbung herangezogen. Wegen der Richtungsabhängigkeit der kristallphysikalischen Eigenschaften wurde eine Vorrichtung für die orientierte Präparation von Kristallplatten gebaut.

Untersuchungsobjekte sind hydrothermal gezüchtete Quarzkristalle und gut charakterisierte natürliche Kristalle hoher Perfektion. Die Unterteilung der natürlichen Kristalle in Drusenkristalle und Genesen mit höheren Bildungstemperaturen wird bei der Analyse der Strukturfehler (Wassereinbau, Brasilien-Verzwilligung, Mosaikstruktur) bestätigt.

Die institutseigene Apparatur zur Hydrothermalzucht wurde weiterentwickelt und das Zuchtverfahren entsprechend der Aufgabenstellung modifiziert. Durch Verwendung einer Silber-Auskleidung und hochreiner Lösungszusätze (Nährmittel, Mineralisator, Dotierungszusätze) wird das chemische Milieu der Wachstumslösung gezielt eingestellt. Für den strukturellen Einbau von Eisen wird mit KOH, K_2CO_3 und besonders NH_4F als Mineralisatoren gearbeitet. Der Einbau von Aluminium gelingt auch mit Na-haltigen Mineralisatoren. Aus den Laborsynthesen ergeben sich zwei wesentliche Erkenntnisse:

Die Ausbildung der feinlamellaren polysynthetischen Brasilien-Verzwilligung im Wachstumssektor des positiven Rhomboeders ist an die Anwesenheit von Eisen in der Wachstumslösung gebunden.

Für die Ausbildung des Amethyst-Farbzentrums ist der strukturelle Einbau von Eisen als $Fe^{3+}(S_1)$, das heißt substitutiv für Silizium mit Ladungskompensation durch Alkalien, ausreichend. Der Einbau von $Fe^{3+}(I_4)$ als Vorläuferdefekt ist nicht zwingend

erforderlich, da auch andere Defekte als Elektronenakzeptoren wirken können.

Es wurde eine Meßmethode entwickelt, um die Ungleichverteilung strukturell eingebauter Al- und Fe- Fremdionen auf die drei kristallographisch äquivalenten Plätze mit der Elektronen-Spin-Resonanz quantitativ zu messen. Diese Ungleichverteilung ist die Folge wachstumskinetischer Prozesse bei der Anlagerung an Flächen niedriger Symmetrie, wie z. B. den Rhomboederflächen. Die Messungen werden daher nach Wachstumssektoren getrennt vorgenommen. Unter Verwendung eines speziellen Computerprogrammes werden die bevorzugt besetzten Plätze bestimmten Bindungs-Topographien in der Grenzschicht Kristall zu Mutterphase zugeordnet.

Mit der ESR werden die drei verschiedenen Fe^{3+} -Defekte identifiziert und ihre relativen Konzentrationsverhältnisse für verschiedene Kristalle gemessen. Das Verhältnis hängt vom Wachstummilieu und vom betreffenden Wachstumssektor ab.

Als Folge der Ungleichverteilung der eingebauten Al- und Fe-Defekte werden in den betroffenen Wachstumssektoren nach Ausbildung der Farbzentren optische Zweiachsigkeit 2V und anormaler Pleochroismus der optischen Absorption beobachtet. Beide Eigenschaften verletzen die trigonale Kristallsymmetrie des Quarzes. Wenn die Ungleichbesetzung auf den im Kristallinneren strukturell und energetisch gleichwertigen Plätzen durch Erhitzen aufgehoben wird, zeigen sich die normalen einachsigen dichroitischen Eigenschaften des Quarzes.

Ein gezieltes Literaturstudium liefert Hinweise, daß die Ungleichverteilung eingebauter Verunreinigungen auf kristallographisch äquivalenten Plätzen ein allgemeines Phänomen bei der Lösungsmittelzucht und der Flußmittelzucht von Kristallen ist. Der direkte Nachweis der Ungleichverteilung mit der ESR wird in der Literatur nur für wenige Systeme geführt. Die Symmetriebrechung durch verunreinigungsabhängige kristallphysikalische Eigenschaften in den zugehörigen Wachstumssektoren findet sich als Indiz bei mehreren Kristallarten.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Kleber W., Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik Berlin (1977)
- /2/ Smith M., Quartz Crystal - Currently Sparkling, Industrial Minerals **203**, (Aug. 1984) 19
- /3/ Toyocom, Technical Bulletin C-3, (Oct. 1973) 1
- /4/ Ser P., Bideau J., Clastre J., Zarka A., Etude des Défauts de Croissance dans des Monocristaux Naturels de Quartz,
- /5/ Heimann R., Willgallis A., Kinetik und Morphologie der Auflösung von Quarz, N. Jb. Miner. Mh. H.4, (1969) 145
- /6/ Deer W., Howie R., Zussman J., Rock-Forming Minerals, Vol. 4, Longmans, Green and Co. (1964)
- /7/ Dana J., Dana E., Frondel C., The System of Mineralogy, Vol 3., John Wiley and Sons (1962)
- /8/ Flörke O.W., Oehlschlegel G., Verunreinigungen im Rohstoff Quarz, Inst. für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum (1975)
- /9/ Roedder E., Ancient Fluids in Crystals, Scientific American (1962), Freeman and Company
- /10/ Roedder E., Problems in the use of fluid inclusions to investigate fluid-rock interactions in igneous and metamorphic processes, Fortschr. Miner. **59**, (1981) 267
- /11/ Holden E., The Cause of Colour in Smoky Quartz and Amethyst, Am. Min. **10**, (1925) 203
- /12/ Kolb. E., Nassau K., Laudise R., Simpson E., Kroupa K., New Sources of Quartz Nutrient for the Hydrothermal Growth of Quartz, J. Cryst. Growth **36**, (1976) 93
- /13/ Bambauer H., Spurenelementgehalte und γ -Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen, Schweiz. Min. u. Petr. Mit. **41**, (1961) 335
- /14/ Flörke O. W., Köhler-Herbertz B., Langer K., Tönges I., Water in Microcrystalline Quartz of Volcanic Origin: Agates, Contrib. Mineral. Petrol. **80**, (1982) 324
- /15/ Fallick A., Jocelyn J., Donnelly T., Guy M., Behan C., The Origin of Agates in Volcanic Rocks from Scotland, Nature, in Veröffentlichung
- /16/ Graetsch H., Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Institut für Mineralogie, in Veröffentlichung (1985)
- /17/ Frondel C., Structural hydroxyl in chalcedony (Type B quartz), Am. Min. **67**, (1982) 1248
- /18/ Brunner G., Wondratschek H., Laves F., Ultrarotuntersuchungen über den Einbau von H in natürlichem Quarz, Zeitschrift für Elektrochemie; Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **65**, (1961) 735
- /19/ Aines R., Kirby S., Rossman G., Hydrogen Speciation in Synthetic Quartz, Phys. Chem. Minerals **11**, (1984) 204

- /20/ Miede G., Graetsch H., Flörke O.W., Crystal Structure and Growth Fabric of Length-Fast Chalcedony, *Phys. Chem. Minerals* **10**, (1984) 197
- /21/ McLaren A., Pitkethly D., The Twinning Microstructure and Growth of Amethyst Quartz, *Phys. Chem. Minerals* **8**, (1982) 128
- /22/ Hechler, W., Untersuchungen über die Färbung des Rosenquarzes, Dissertation, Universität Hamburg (1962)
- /23/ Lehmann G., Farbzentren in Mineralen und synthetischen Kristallen, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 3066, Westdeutscher Verlag (1981)
- /24/ Maschmeyer D., Lehmann G., A trapped-hole center causing rose coloration of natural quartz, *Z. Krist.* **163**, (1983) 181
- /25/ Dennen W., Puckett A., On the Chemistry and Color of Amethyst, *Can. Min.* **11**, (1972) 448
- /26/ Weil J., The Aluminium Centers In α -Quartz, *Radiation Effects* **26**, (1975) 261
- /27/ Maschmeyer C., Niemann K., Hake H., Lehmann G., Räuber A., Two Modified Smoky Quartz Centers in Natural Citrine, *Phys. Chem. Minerals* **6**, (1980) 145
- /28/ Maschmeyer D., Lehmann G., New Hole Centers in Natural Quartz, *Phys. Chem. Minerals* **10**, (1983) 84
- /29/ Lehmann G., Farben von Mineralen und ihre Ursachen, *Fortschr. Miner.* **56**, (1978) 172
- /30/ Neumann E., Schmetzer K., Mechanism of thermal conversion of colour and color centres by heat treatment of amethyst, *N. Jb. Miner. Mh. H.6*, (1984) 272
- /31/ Cohen A., Makar L., Differing effects of ionizing radiation in massive and single crystal rose quartz, *N. Jb. Miner. Mh. H.11*, (1984) 513
- /32/ Pankrath R., private Mitteilung
- /33/ Nienhaus K., Prüfung der Qualität eisenhaltiger Quarze mittels Elektronenspinresonanz und γ -Strahl-Diffraktometrie, Diplomarbeit im Fach Chemie, Universität Münster, (1984)
- /34/ Ballman A., The Growth and Properties of Colored Quartz, *Am. Min.* **46**, (1961) 439
- /35/ Wood D., Ballman A., Blue Synthetic Quartz, *Am. Min.* **51**, (1966) 216
- /36/ Rabbetts R., Künstliche Quarzkristalle, *Elektrisches Nachrichtenwesen* **42**, (1967) 81
- /37/ Laudise R., Nielsen J., Hydrothermal Crystal Growth, *Solid State Physics Vol. 12*, Eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1961)
- /38/ Kuznetsov V., Lobachev A., Hydrothermal Method For The Growth Of Crystals, *Sov. Phys. Crystallography* **17**, (1973) 775
- /39/ Chakraborty D., On the influence of environmental parameters on the growth of quartz single crystals—a review, *N. Jb. Miner. Abh.* **136**, (1979) 63

- /40/ Kennedy G., Pressure-Volume-Temperature Relations in Water at Elevated Temperatures and Pressures, *Am. J. Science* **248**, (1950) 540
- /41/ Hosaka M., Taki S., Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in NaCl Solutions, *J. Cryst. Growth* **52**, (1981) 837
- /42/ Hosaka M., Taki S., Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in Pure Water, *J. Cryst. Growth* **51**, (1981) 640
- /43/ Hosaka M., Taki S., Growth of Quartz by the Hydrothermal Reverse Temperature Gradient Method, *J. Chemical Society of Japan* **9**, (1981) 1378
- /44/ Walther J., Orville P., The extraction-quench technique for determination of the thermodynamic properties of solute complexes: application to quartz solubility in fluid mixtures, *Am. Min.* **68**, (1983) 731
- /45/ Balitsky V., Growth of Large Amethyst Crystals from Hydrothermal Fluoride Solutions, *J. Cryst. Growth* **41**, (1977) 100
- /46/ Laudise R., Solution Growth, *Treatise On Solid State Chemistry Vol. 5*, Ed. Hannay N., Plenum Press, New York 1979
- /47/ Khadzhi V. et al., Process for Producing an Amethyst Crystal, The Patent Office London, Patent Specification No. 1408383, (1975)
- /48/ Lehmann G., Bambauer H., Quarzkristalle und ihre Farben, *Angew. Chem.* **7**, (1973) 281
- /49/ Balitsky V., Les conditions de formation des améthystes et leur croissance artificielle, *Bull. Minéral.* **101**, (1978) 383
- /50/ Nassau K., Prescott B., Smoky, blue, greenish yellow, and other irradiation-related colours in quartz, *Min. Magazine* **41**, (1977) 301
- /51/ Schirmer O., Smoky coloration of quartz caused by bound small polaron optical absorption, *Sol. State Commun.* **18**, (1976) 1349
- /52/ Simon B. Hydrothermal Crystallization of Sodium Chlorate, *J. Cryst. Growth* **63**, (1983) 225
- /53/ Scheftal N., Gleichgewichtsform und Form des idealen Einkristalls, *Kristall u. Technik* **8**, (1973) 149
- /54/ Dienes G., Introduction-Defects In Silicas, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, (1960) 272
- /55/ Hartman P., Sur la morphologie des cristaux, *Bull. Minéral.* **101**, (1978) 195
- /56/ Flörke O.W., private Mitteilung.
- /57/ Lacmann R., Grenzflächenkinetik, Stofftransport und Wachstumsformen bei der Massenkristallisation, *Fortschr. Miner.* **60**, (1982) 155
- /58/ Sunagawa I., Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals, *Bull. Minéral.* **104**, (1981) 81
- /59/ Baronnet A., Growth kinetics of the silicates, *Fortschr. Miner.* **62**, (1984) 187
- /60/ Ickert L., Schneider H., Wachstum einkristalliner Schichten, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1983)

- /61/ Barns R., Freeland P., Kolb E., Laudise R., Patel J., Dislocation-Free And Low-Dislocation Quartz Prepared By Hydrothermal Crystallization, *J. Cryst. Growth* **43**, (1978) 676
- /62/ Sunagawa I., Characterization of Crystal Surfaces by Optical Microscopy (II), *Crystal Growth and Characterization*, Eds. Ueda R. and Mullin J., North Holland Publishing Comp., Amsterdam (1975)
- /63/ Hosaka T., Taki S., Growth patterns on the rhombohedral faces of quartz crystals grown in NaCl- and KCl- solutions, *J. Cryst. Growth* **55**, (1981) 363
- /64/ Brown C., Thomas L., The Effect of Impurities on the Growth of Synthetic Quartz, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, (1960) 337
- /65/ Giese U., *Inst. für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum, Diplomarbeit* (1983)
- /66/ Flörke O.W., Die Modifikationen von SiO_2 , *Fortschr. Miner.* **44**, (1967) 181
- /67/ Jackson K., *Theory of Crystal Growth, Treatise On Solid Chemistry Vol. 5*, Ed. Hannay N., Plenum Press, New York 1979
- /68/ Wilcox W., Influence of Convection on the Growth of Crystals from Solution, *J. Cryst. Growth* **65**, (1983) 133
- /69/ Rosenberger F., Müller G., Interfacial Transport in Crystal Growth, a Parametric Comparison of Convective Effects, *J. Cryst. Growth* **65**, (1983) 91
- /70/ Rosenberger F., *Fundamentals of Crystal Growth I*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- /71/ Barns R. et al., Production and Perfection of "z-Face" Quartz, *J. Cryst. Growth* **34**, (1976) 189
- /72/ Van Dam J., Mischgofsky F., Direct Microscopic Observation of Concentration Profiles During Growth and Dissolution of a Layer Perovskite from a Bulk Solution, Using a New, Simple Interference Technique, VII. Int. Conf. on Crystal Growth, Stuttgart Sept. (1983)
- /73/ Martin J., Armington A., Effect of Growth Rate on Quartz Defects, *J. Cryst. Growth* **62**, (1983) 203
- /74/ Tsinober L., Kamentsev I., Effect of Growth Rate on the Concentration of Centers of Smoky Color and on the Unit Cell Parameters of Synthetic Quartz Crystals, *Sov. Phys. Crystallography* **9**, (1964) 374
- /75/ Kouchi A. et al., The Effects of Crystallographic Orientation, Interface Type and Growth Kinetics on Ni Distribution Between Olivine and Its Melt, *Phys. Chem. Minerals* **9**, (1983) 167
- /76/ Flörke O.W., Growth and habit of quartz (SiO_2) under different hydrothermal conditions, *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petogr.* **28**, (1972) 366
- /77/ Rumyantsev V., Novozhilov A., Dependence on concentration of aluminium centers and anomalous pleochroism on certain crystallization parameters in synthetic quartz, *Sov. Phys. Crystallography* **25**, (1980) 75

- /78/ Zhmurova Z., Khaimov-Mal'kov V., Relation of Impurity Distribution to Growth Rate in the Crystallization of Isomorphous Systems from Solution, *Sov. Phys. Crystallography* **15**, (1970) 108
- /79/ Bechmann R., Hale D., Electronic Grade Synthetic Quartz, *Brush Strokes* **4**, (1955) 1
- /80/ Ballmann A., Laudise R., *The Art and Science of Growing Crystals*, Ed. Gilman J., John Wiley, New York (1963)
- /81/ Borissov M. et al., Studies on the Hydrothermal Growth of Piezoelectric Quartz, *Bulg. J. Phys.* **9**, (1982) 353
- /82/ Hosaka M., Taki S., Hydrothermal Growth of Quartz Crystals in KCl Solution, *J. Cryst. Growth* **53**, (1981) 542
- /83/ Nicholas J., *The Indexing of Hexagonal Crystals*, *phys. stat. sol. (a)* **1**, (1970) 563
- /84/ Donnay J., Le Page Y., The Viscissitudes of the Low-Quartz Crystal Setting or the Pitfalls of Enantiomorphism, *Acta Cryst. A* **34**, (1978) 584
- /85/ International Electrotechnical Commission Publication 49-129, *Guide For the Use of Synthetic Quartz Crystals*, (1979)
- /86/ Klappper H., *Habilitationsschrift*, TH Aachen 1975
- /87/ Van Tendeloo G., Van Landyt J., Amelinckx S., *Phys. Status Solidi* **A33**, (1976) 723
- /88/ Le Page Y., Donnay G., Refinement of the Crystal Structure of Low-Quartz, *Acta Cryst.* **B32**, (1976) 2456
- /89/ Tascon C., *Untersuchungen zur Bildung von Ausscheidungen in natürlichem Amethyst und synthetischen eisendotierten Quarzen*, Dissertation, Universität Münster (1981)
- /90/ Weil J., A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz, *Phys. Chem. Minerals* **10**, (1984) 149
- /91/ Troll G., Sauerer A., Determination of Trace Amounts of Boron in Geological Samples with Carminic Acid after Extraction with 2-Ethylhexane-1,3-diol, *Analyst* Vol.110, (March 1985) 283
- /92/ Bergmann W., Blankenburg H., Über einige Einschlüsse in Bergkristallen, *Silikattechnik* **15**, (1964) 112
- /93/ Flicstein J., Schieber M., Microsegregation of Impurities in Hydrothermally-grown Quartz Crystals, *J. Cryst. Growth* **24/25**, (1974) 603
- /94/ Chernov A., Khadzhi V., Trapping of Colloidal Inclusions in the Growth of Quartz Crystals, *J. Cryst. Growth* **3,4**, (1968), 641
- /95/ Pfenninger H., *Diffusion von Kationen und Abscheidung von Metallen in Quarz unter elektrischer Feldeinwirkung*, Dissertation, Universität Zürich 1961
- /96/ Yoshimura J. et al., Measurement of Local Variations in Spacing and Orientation of Lattice Plane of Synthetic Quartz, *J. Cryst. Growth* **46**, (1979) 691

- /97/ Laudise R., The Growth of Single Crystals, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1970)
- /98/ Kats A., Hydrogen in Alpha-Quartz, Philips Res. Repts. **17**, (1962) 133
- /99/ Dodd D., Fraser D., The $3000-3900\text{cm}^{-1}$ Absorption Bands and Anelasticity in Crystalline α -Quartz, J. Phys. Chem. Solids **26**, (1965) 673
- /100/ Lipson H., Kahan A., Infrared characterization of aluminium and hydrogen defect centers in irradiated quartz, J. Appl. Phys. **58**(2), (1985) 963
- /101/ McLaren A., Cook R., Hyde S., Tobin R., The Mechanism of the Formation and Growth of Water Bubbles and Associated Dislocation Loops in Synthetic Quartz, Phys. Chem. Minerals **9**, (1983) 79
- /102/ Nuttal R., Weil J., Two Hydrogenic Trapped-Hole Species in α -Quartz, Solid State Commun. **33**, (1980) 99
- /103/ Griggs D., A Model of Hydrolytic Weakening in Quartz, J. Geophys. Res. **79**, (1974) 1653
- /104/ Kekulawa K., Paterson M., Boland J., Hydrolytic Weakening in Quartz, Tectonophysics **46**, (1978) 1
- /105/ Paterson M., The Determination of Hydroxyl by Infrared Absorption in Quartz, Silicate Glasses and Similar Materials, Bull. Minéral. **105**, (1982) 20
- /106/ Hosaka M. et al., Synthetic Quartz Crystals Grown in NaCl, KCl Solutions and Pure Water, and Their Low Temperature Infrared Absorption, Proceedings of the 35th Annual Symposium on Frequency Control 1981
- /107/ Chakraborty D., Lehmann G., Distribution of OH in Synthetic and Natural Quartz Crystals, J. Sol. State Chem. **17**, (1976) 305
- /108/ Lietz J., Hänisch M., Über die Bildung von Farbzentren in Quarz durch Elektrolyse, Naturwiss. **2**, (1959) 67
- /109/ Schnadt R., Schneider J., The Electronic Structure of the Trapped-Hole Center in Smokey Quartz, Phys. kondens. Materie **11**, (1970) 19
- /110/ Halliburton L. et al., Radiation Effects in Crystalline SiO_2 : The Role of Aluminium, J. Appl. Phys. **52**, (1981) 3565
- /111/ Stegger P., Lehmann G., private Mitteilung
- /112/ Cox R., Optical Absorption of the d^4 Ion in Pleochroic Amethyst Quartz, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, (1977) 4631
- /113/ Siebers F., Klapper H., in Vorbereitung
- /114/ Schlössin H., Lang A., A Study of Repeated Twinning, Lattice Imperfections and Impurity Distribution in Amethyst, Philos. Mag. **12**, (1965) 283
- /115/ Barry T., McNamara P., Moore W., Paramagnetic Resonance and Optical Properties of Amethyst, J. Chem. Phys. **42**, (1965) 2599
- /116/ Toby A., A Chart for Measurement of Optical Axial Angles, Am. Min. **41**, (1956) 516

- /117/ Foord E., Mills B., Biaxiality in "Isometric" and "Dimetric" Crystals, *Am. Min.* **63**, (1978) 316
- /118/ Bambauer H., Brunner G., Laves F., Merkmale des OH-Spektrums alpiner Quarze (3 μ -Gebiet), *Z. Krist.* **116**, (1961) 173
- /119/ Tsinober L. et al., Anomalous Pleochroism in Synthetic Smoky Quartz Crystals, *Sov. Phys. Crystallog.* **12**, (1967) 53
- /120/ Geschwind S., Remeika J., Paramagnetic Resonance of Gd³⁺ in Al₂O₃, *Phys. Rev.* **122**, (1961) 757
- /121/ Wolfe R. et al., Facet-Related Site Selectivity for Rare-Earth Ions in Yttrium Aluminium Garnet, *Phys. Rev. Lett.* **26**, (1971) 1570
- /122/ Neumann F., *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie* **27**, (1832) 240
- /123/ Davey R., Mullin J., A Mechanism for the Habit Modification of Ammonium Dihydrogen Phosphate Crystals in the Presence of Ionic Species in Aqueous Solution, *Krist. und Technik* **11**, (1976) 229
- /124/ Fontcuberta J., Rodriguez R., Tejada J., Mechanism of Habit Change of ADP Crystals by Fe³⁺, Based on Mössbauer Studies, *J. Cryst. Growth* **44**, (1978) 593
- /125/ Strunz H., Wilk H., Jeremejewit als Edelstein aus SW-Afrika, *Z. Dt. Gemmol. Ges.* **23**, (1974) 142

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. O. W. Flörke danke ich aufrichtig für die Anregung zu dieser Arbeit, für zahlreiche wertvolle Diskussionen und seine fördernde Unterstützung.

Herr Prof. Dr. G. Lehmann und Herr Prof. Dr. O. Schirmer haben mich bei der Einarbeitung in die Methode der Elektronen-Spin-Resonanz unterstützt und mir die benötigten Meßapparaturen an ihren Instituten großzügig zur Verfügung gestellt.

Für die Anfertigung der röntgentopographischen Aufnahmen und seine Hilfe bei der Auswertung danke ich Herrn Prof. Dr. H. Klapper.

Den Herren Dipl. Min. U. Giese, Dipl. Min. R. Pankrath und Dipl. Chem. P. Stegger bin ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und viele anregende Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

Folgenden Kollegen und Mitarbeiter danke ich für ihre Unterstützung:

Herr cand. Min. L. Machon führte die chemischen Spurenanalysen am Kristallmaterial durch;

Herr U. Kalthoff hat für mich eine Reihe von Infrarot-spektroskopischen Messungen und Auswertungen vorgenommen;

für umfangreiche Präparationsarbeiten danke ich Herrn D. Dettmar;

Frau Dipl. Min. G. Lampert unterstützte mich durch die Anfertigung einiger Computer-Zeichnungen;

den Mitarbeitern der Institutswerkstatt unter der Leitung von Herrn Weinreich danke ich für den Bau der benötigten Meßapparaturen und Vorrichtungen.

Für die großzügige Überlassung von Kristallmaterial danke ich den an anderer Stelle in dieser Arbeit näher bezeichneten Firmen und Privatpersonen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsprojektes zu Dank verpflichtet.

LEBENS LAUF

Angaben zur Person

Geburtsdatum und -ort	16.6.1954 in Brilon-Madfeld
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Franz Siebers, Malermeister, und Gertrud Siebers, geb. Sprenger
Familienstand	verheiratet, mit Annette Rudolf-Siebers, geb. Rudolf

Ausbildung

Schul Ausbildung	1960-1965 Grundschule Brilon-Madfeld
	1965-1973 Gymnasium Petrinum Brilon, Abschluß: Abitur
Studium	1973-1974 Physik an der Ruhr-Universität Bochum
Wehrdienst	1974-1975
Studium	1975-1981 Fortsetzung des Physikstudiums an der Ruhr-Universität Bochum
Studienschwerpunkte	Experimentelle Festkörperphysik, Kristallographie
Examen	1981 Diplom im Hauptfach Physik

Beruf

	1981-1982 Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Kristallographie der Ruhr-Universität Bochum
	1982-1985 Planmäßiger Wissenschaftlicher Mitarbeiter am oben genannten Lehrstuhl
seit 1.5.1985	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Hauptabteilung Entwicklung Technisches Glas und Glaskeramik der Schott Glaswerke, Mainz

